

Université Cheikh Anta DIOP de Dakar

Faculté des Sciences et Techniques



Institut de recherche
pour le développement



DIPLOME D'ETUDES APPROFONDIES DE CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE A L'ENERGIE

SPECIALITE : CHIMIE ANALYTIQUE

**Etude des teneurs des ions minéraux majeurs
par Electrophorèse Capillaire Ionique.
Application au suivi des paramètres physico-chimiques
de l'eau de distribution de Dakar et de sa périphérie.**

Mémoire présenté et soutenu le samedi 24 avril 1999

Par

Monsieur Roland Patrick BOUITI, maître ès-sciences physiques

Devant le jury composé de :

Président : Mr	Mor Marème DIENG	professeur	UCAD
Membres : Mrs	Doudou BA	professeur	UCAD
	Abdoulaye DIOP	maître de conférences	UCAD
	Serigne A. NDIAYE	maître de conférences	UCAD
	Alphonse TINE	maître de conférences	UCAD

Fonds Documentaire ORSTOM

Cote : *Ax 18481* Ex : *unique*

DEDICACES

A mes parents,

Malgré vos modestes moyens, vous n'avez cessé de me soutenir dans mes études depuis mon jeune âge jusqu'à ce jour. Ce travail ne pouvait se réaliser sans votre contribution. Vous avez été des bons parents pour moi. Cette œuvre est à vous.

A mes frères et sœurs,

Je n'oublierai jamais les soutiens moral et financier que vous m'avez apportés durant la réalisation de ce travail. Sans votre contribution je n'aurais jamais eu le courage et les moyens de finaliser ce travail. Ce mémoire est votre œuvre.

A tous mes amis,

Vous qui avez su vivre en solidarité avec moi depuis plus de deux années durant lesquelles nous peinons tous ensemble dans des conditions difficiles d'études et loin de notre Congo natal, je vous dédie ce travail.

Je dédie également ce travail à madame Aminata NDIAYE qui a su m'encourager et me soutenir d'une façon ou d'une autre, pendant que je perdais tout espoir de continuer ce travail.

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire Central d'Analyses de l'institut de recherche pour le développement (IRD, ex ORSTOM), sous la responsabilité de monsieur Gilles CIORNEI, responsable du laboratoire. Il entre dans le cadre de la coopération entre le département de chimie de l'UCAD et l'IRD.

Je remercie mon directeur de recherche, monsieur Abdoulaye DIOP, maître de conférences, qui m'a proposé ce sujet. Il a su me conseiller et m'encourager pour la bonne marche de mes travaux. Sa tolérance et sa capacité à pouvoir m'aider dans mon travail m'ont énormément marqué. Il s'est toujours montré disponible quand j'ai eu besoin de lui. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer à monsieur Gilles CIORNEI ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire, pour les encouragements qu'il n'a cessé de m'apporter pour la réalisation de ce travail et surtout pour sa disponibilité et son humilité qui m'ont profondément touché. Je le remercie pour son énorme participation.

Je remercie le représentant de l'IRD au Sénégal pour m'avoir accepté dans son institution pendant toute la durée de mon D.E.A., l'administration de cet institut pour son accueil et sa contribution.

Monsieur le professeur Mor Marème DIENG, vous nous avez fait l'honneur de présider ce jury, ce dont nous vous remercions. Aussi, vous n'avez cessé de me soutenir et m'encourager dans mes études depuis plus de trois ans durant lesquelles j'ai reçu vos enseignements. Votre approche facile, votre sérieux, votre spontanéité à nous aider dans le travail et votre rigueur nous servent de référence. Je ne saurais trouver les mots adéquats pour vous en remercier. Je vous suis très reconnaissant.

Monsieur le professeur Doudou BA, nous avons été touchés par votre simplicité et votre courtoisie. Nous vous remercions pour avoir accepté de juger notre travail et de siéger à notre jury.

Que monsieur Sérigne Amadou NDIAYE, maître de conférences, trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour ses services, ses nombreux conseils et encouragements et les enseignements que j'ai reçu de lui. Je ne saurais oublier tout le bien qu'il a fait pour moi. Tous mes remerciements.

Je tiens également à remercier monsieur Alphonse TINE, maître de conférences. Vous avez été très gentil et courtois avec moi. Vos conseils, vos encouragements et votre volonté à nous faire travailler m'ont beaucoup marqué. Je vous témoigne toute ma gratitude.

Mes remerciements vont aussi à tout le personnel du Laboratoire Central d'Analyses chimiques de l'IRD pour son merveilleux accueil et la bonne ambiance qu'il a créée autour de moi. Je remercie particulièrement messieurs Elie Joseph DIATTA et Blaise MANE qui ont su établir des relations fraternelles avec moi. Je n'oublierai jamais tous les moments que nous avons passés au laboratoire durant lesquels vous avez su vous comporter en bons grands frères. Vous m'avez appris beaucoup de choses. Je vous en suis très reconnaissant.

PLAN DU MEMOIRE

AVANT PROPOS

RESUME	1
--------------	---

INTRODUCTION	2
--------------------	---

Première partie : la technique de l'électrophorèse capillaire

Chapitre I : HISTORIQUE

I-1 : Histoire de l'électrophorèse - Rappels sur l'électrophorèse de zone	4
---	---

I-2 : Développement de l'électrophorèse capillaire	5
--	---

Chapitre II : ASPECTS PRATIQUES

II-1 : Généralités	6
--------------------------	---

II-2 : Principe de fonctionnement	7
---	---

II-3 : Le capillaire	8
----------------------------	---

II-4 : Le carrousel d'échantillons	8
--	---

II-5 : L'alimentation	8
-----------------------------	---

- Alimentation positive

- Alimentation négative

II-6 : Choix de l'électrolyte	9
-------------------------------------	---

II-7 : La détection	10
---------------------------	----

Chapitre III : ASPECTS THEORIQUES

III-1 : Migration des espèces	11
-------------------------------------	----

III-1-1 : Mobilité électrophorétique	11
--	----

III-1-2 : Flux électro-osmotique ou électro-endosmose	12
---	----

III-1-3 : Mobilité apparente	15
------------------------------------	----

III-1-4 : Temps de migration	16
------------------------------------	----

III-2 : Les différents modes d'injection	18
--	----

III-2-1 : Mode d'injection hydrostatique	18
--	----

III-2-2 : Mode d'injection électromigrative	19
---	----

III-2-3 : Mode d'injection hydrodynamique	19
III-3 : Théorie des plateaux, efficacité théorique du capillaire	20
III-4 : Avantages de l'électrophorèse capillaire	21
III-5 : Inconvénients de l'électrophorèse capillaire	21

Deuxième partie : Application de l'électrophorèse capillaire à l'analyse de l'eau de distribution de la région de Dakar et de sa périphérie.

Chapitre IV : CONDITIONS ANALYTIQUES

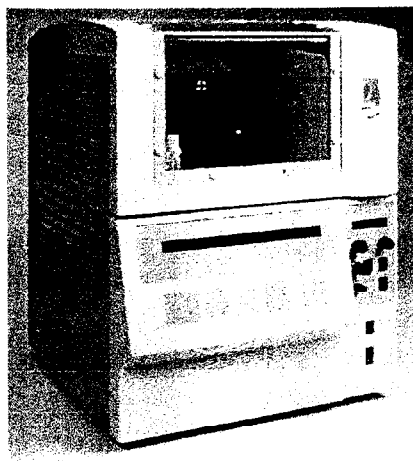
IV-1 : Choix de l'échantillon	23
IV-2 : Composition des étalons	23
IV-2-1 : Etalon anionique	24
IV-2-2 : Etalon cationique	24
IV-3 : Analyse des anions minéraux	25
IV-4 : Analyse des cations majeurs	26
IV-5 : Matériels et produits utilisés	27
IV-5-1 : Matériels	27
IV-5-2 : Produits	27

Chapitre V : RESULTATS

V-1 : Aspect des électrophorégrammes	28
V-2 : Courbes d'étalonnage	31
V-3 : Reproductibilité de mesure	37

Chapitre VI : INTERPRETATION DES RESULTATS

VI-1 : Rappels bibliographiques de la potabilité de l'eau.	40
VI-1-1 : Limites d'admissibilité des anions.....	40
VI-1-2 : Limites d'admissibilité des cations.....	40
VI-1-3 : Paramètres physiques.	41
VI-2 : Présentation des résultats.	41
Site de YOFF	42
Site de NGOR	43
Site de PIKINE	44
Site de THIAROYE	45
Site de GRAND MBAO	46
Site de RUFISQUE	47
Site de KEUR MASSAR.....	48
Site de MALIKA.....	49
Site de MEDINA	50
Site de HANN	51
Conclusion générale.	53
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES	54
LISTE DES NOTATIONS	55
BIBLIOGRAPHIE	56



**Appareil d'électrophorèse capillaire ionique
CIA analyzer WATERS ®**

RESUME

L'électrophorèse capillaire ionique (CIA) est une nouvelle technique d'analyse utilisée dans les laboratoires de contrôle de qualité des eaux.

Nous avons déterminé les paramètres chimiques des eaux de distribution de Dakar et de sa périphérie pour évaluer les performances de cette méthode analytique.

Après élution, les espèces ionisées sont détectées par absorptiométrie UV inverse à la sortie de la colonne capillaire. Les limites de détection de la méthode sont de l'ordre du dixième de ppm pour le mode d'injection hydrostatique. Les essais de reproductibilité des mesures donnent un coefficient de variation inférieur ou égal à 2%.

Les résultats ont montré que les ions principaux sont en teneurs normales dans les échantillons analysés.

Dans les captages de Malika, Médina, Hann et Thiaroye, les résultats de mesure ont révélé la présence de fortes teneurs en nitrates. Par ailleurs, le pH, la température et la conductivité des échantillons se situent dans les gammes autorisées par les normes internationales.

MOTS CLES : Electrophorèse capillaire ionique , analyse des eaux, anions majeurs, cations majeurs, eau de distribution.

INTRODUCTION

La chimie analytique s'occupe de la réalisation et du développement des méthodes servant aux déterminations qualitative, quantitative et structurale des composés, à partir d'échantillons plus ou moins complexes. Elle est à la base de l'analyse chimique qui n'est autre que l'étude des méthodes et techniques permettant la résolution des problèmes d'analyse d'éléments chimiques ou de composés formés à partir de ces éléments.

La chimie analytique est une science en mouvement et de nombreuses tendances nouvelles apparaissent. Un développement dans le domaine de la chimie analytique et qui peut intéresser presque tous les laboratoires d'analyse est la mise au point de la technique de l'électrophorèse capillaire (E.C). C'est une technique séparative récente correspondant à une amélioration technologique considérable de la méthode d'électrophorèse sur bandelette, grâce aux acquis de la chromatographie liquide haute performance (CLHP). Cette technique automatisée connaît un succès grâce surtout à un grand pouvoir de séparation, une excellente sensibilité, et à la possibilité de quantifier aussi bien les petites molécules que les biomolécules pour lesquelles la CLHP est beaucoup moins performante⁽¹⁾. Elle peut, de toute manière, être utilisée non seulement dans des buts analytiques mais aussi pour préparer des substances chimiques⁽²⁾. Dans le domaine de l'analyse des protéines, en particulier, l'électrophorèse capillaire est actuellement irremplaçable. On s'est aperçu, grâce à cette méthode, que des substances supposées pures comme l'ovo-albumine cristalline ou séro-albumine étaient en réalité composées de deux constituants différents. L'analyse du sérum sanguin par électrophorèse capillaire a, de même, révélé l'existence de différences importantes entre des échantillons normaux et des échantillons pathologiques⁽³⁾.

Dans le cadre de ces travaux nous avons mis en œuvre cette nouvelle technique instrumentale pour étudier l'évolution de la teneur des ions majeurs dans l'eau de distribution de la région de Dakar et de sa périphérie. Cette étude nous permettra d'une part de vérifier la reproductibilité des mesures, l'efficacité de séparation, la fiabilité, la sensibilité et la rapidité que peut offrir cette méthode d'analyse. D'autre part, elle nous permettra d'avoir, dans un intervalle de temps bien précis, une idée de la composition chimique de l'eau de distribution de Dakar et de sa périphérie ; cette eau qui se trouve aujourd'hui être sujette à plusieurs contraintes. En effet, l'introduction de nouvelles normes pour l'eau potable et, d'une manière générale, la prise de conscience croissante de l'importance d'une bonne qualité de l'eau potable sont deux phénomènes importants auxquels sont confrontées beaucoup de sociétés de distribution d'eau. Ils ont une conséquence évidente pour les laboratoires des services d'eau : il faut mesurer toujours plus pour pouvoir évaluer correctement les procédés d'épuration et surveiller de près la qualité de l'eau potable et de ses ressources. On ne peut arriver à cela que si les résultats sont très fiables, tant du point de vue de l'identification correcte (le nom du composé) que du point de vue quantitatif (la composition exacte) ; d'où l'importance d'une bonne technique d'analyse.

Toutefois l'électrophorèse capillaire trouve une plus grande application dans les domaines pharmaceutiques, bio-analytiques et agroalimentaires ; mais elle apparaît cependant adaptée et fiable pour des études environnementales faisant appel à des types d'eau très variés⁽⁴⁾.

Dans la première partie nous présenterons les aspects théoriques et pratiques de la CIA.

La deuxième partie sera réservée à l'exposé des résultats expérimentaux et à leur discussion.

Première partie :

La technique de l'électrophorèse capillaire.

CHAPITRE I : HISTORIQUE

I-1 : Histoire de l'électrophorèse - Rappels sur l'électrophorèse de zone

La technique de l'électrophorèse a vu le jour, il y a plus d'une centaine d'années⁽⁵⁾. C'est un procédé électrochimique appelé aussi anaphore ou cataphore qui utilise la migration des micelles d'un colloïde, sous l'effet d'un champ électrique. Les particules colloïdales possédant des charges superficielles de même signe se repoussent au lieu de se réunir entre elles et lorsqu'on introduit un couple d'électrodes dans le milieu où elles se trouvent en suspension, elles migrent vers l'électrode de signe opposé à celui de la charge qu'elles portent, tout comme font les ions au cours du processus d'électrolyse. Quant aux espèces neutres, elles ne se séparent pas entre elles, à moins qu'elles ne s'associent aux ions de l'électrolyte, ce qui peut provoquer des différences de vitesses d'entraînement. À l'origine, l'électrophorèse se présentait sous deux formes parmi lesquelles l'électrophorèse de zone ou électrophorèse à frontière mobile ⁽⁶⁾. C'est une technique manuelle de séparation basée sur la migration différentielle des ions dans un champ électrique. Elle est encore largement utilisée dans le domaine de la bio-analytique. La séparation des espèces a lieu dans un tube ouvert (bandelette) recouvert d'une substance poreuse appelée gel et rempli d'un électrolyte. La bandelette plonge à ses extrémités dans deux réservoirs séparés et reliés par des électrodes à un générateur de tension stabilisée et continue. L'échantillon déposé sous forme d'un petit trait transversal sur la bandelette éventuellement refroidie et emprisonnée entre deux plaques de verre, est soumis à une différence de potentiel de près de 500 V ou plus, lorsqu'il s'agit de petites molécules. On observe ainsi une migration différentielle des solutés vers les extrémités de la bandelette. Les séparations durent de quelques minutes à plus d'une heure.

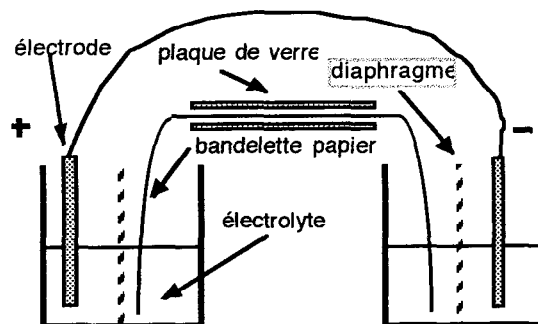


Figure I-1 : Schéma d'un appareil d'électrophorèse sur bandelette. Chaque compartiment d'électrode est séparé par un diaphragme afin d'éviter la contamination du milieu tampon utilisé par les produits secondaires qui se forment au contact des électrodes.

Cette technique est assez largement utilisée pour des applications biologiques notamment pour le dosage des différentes fractions des protéines du sérum sanguin (albumines et globulines α , β , γ) et la séparation des peptides et plus particulièrement celles des polysaccharides, des acides nucléiques ou des glycoprotéines ⁽³⁾. Cependant, l'électrophorèse de zone présentait deux problèmes principaux : le premier était la diffusion. Ceci provient à la fois de la diffusion normale d'un soluté dans un solvant ainsi que de la chaleur de convection à l'intérieur du solvant provenant de la tension appliquée. Le second problème rencontré avec cette technique était la détection. Il était en effet difficile de visualiser la séparation, sauf si, les composés séparés avaient une absorption visible. Une solution utilisée pour surmonter les problèmes de diffusion est l'emploi de stabilisants dans la séparation. De nombreuses applications furent réalisées avec succès, d'où une révolution de l'électrophorèse.

Néanmoins, l'électrophorèse sur gel classique qui a été largement utilisée pour la séparation des molécules, souffre encore d'un certain nombre d'inconvénients. On peut noter la difficulté à obtenir une quantification précise, les longues durées d'analyse et les interactions entre le soluté et le gel support. Aussi l'emploi de gels est encore une technique manuelle, difficilement automatisable, nécessitant un personnel important pour sa réalisation.

I-2 : Développement de l'électrophorèse capillaire

Une autre solution pour pallier les problèmes de diffusion et de convection rencontrés en électrophorèse était de tirer avantage de " l'effet paroi " ; on arrive alors à obtenir la stabilité de l'électrolyte. Les effets de la diffusion sont réduits grâce à la petite taille du compartiment tandis que la forte dissipation de la chaleur induite par la haute tension réduit au minimum les effets de la convection.

La première application de l'électrophorèse en tube capillaire, appelée isotachophorèse, a été réalisée en 1979 ⁽⁶⁾ avec succès en utilisant un tube PTFE (polytétrafluoroéthylène) d'un diamètre interne de 200 microns, et une détection UV directe. Elle n'a malheureusement pas suscité un large agrément et a été corrigée en 1981. Ainsi, on a eu recours à l'électrophorèse de zone en tubes capillaires ouverts en verre de diamètre interne de 75 microns et à une détection directe de fluorescence. On a pu séparer les acides aminés, les dipeptides et les amines de 10 à 30 minutes avec un nombre de plateaux atteignant 400.000 ⁽⁷⁾.

Cette technique a également connu plusieurs modifications par la suite. En 1988-1989 beaucoup d'autres procédés ont été utilisés.

On peut citer la chromatographie électrocinétique micellaire ⁽⁸⁾, l'isoélectrofocalisation ⁽⁹⁾, l'électrophorèse classique sur gel dans un capillaire.

De nos jours, l'électrophorèse capillaire utilise une large gamme de méthodes de détection ; elles concernent l'absorption UV-inverse, la fluorescence, la conductivité, la spectrométrie thermo-optique, électrochimique et de masse. C'est une technique qui, bien qu'initialement utilisée pour les analyses, connaît aujourd'hui une large application dans le travail de préparation.

CHAPITRE II : ASPECTS PRATIQUES

II-1 : Généralités

L'électrophorèse capillaire est une technique de séparation qui consiste à déterminer les constituants d'un échantillon donné. Les composés injectés à une extrémité du capillaire sont séparés selon leur mobilité sous l'effet d'un champ électrique.

Le dispositif expérimental se compose d'un système CIA WATERS® d'électrophorèse capillaire à détection UV, et d'une station de traitement et d'acquisition des données, constituée essentiellement d'un ordinateur équipé d'un logiciel MILLENIUM 2010®.

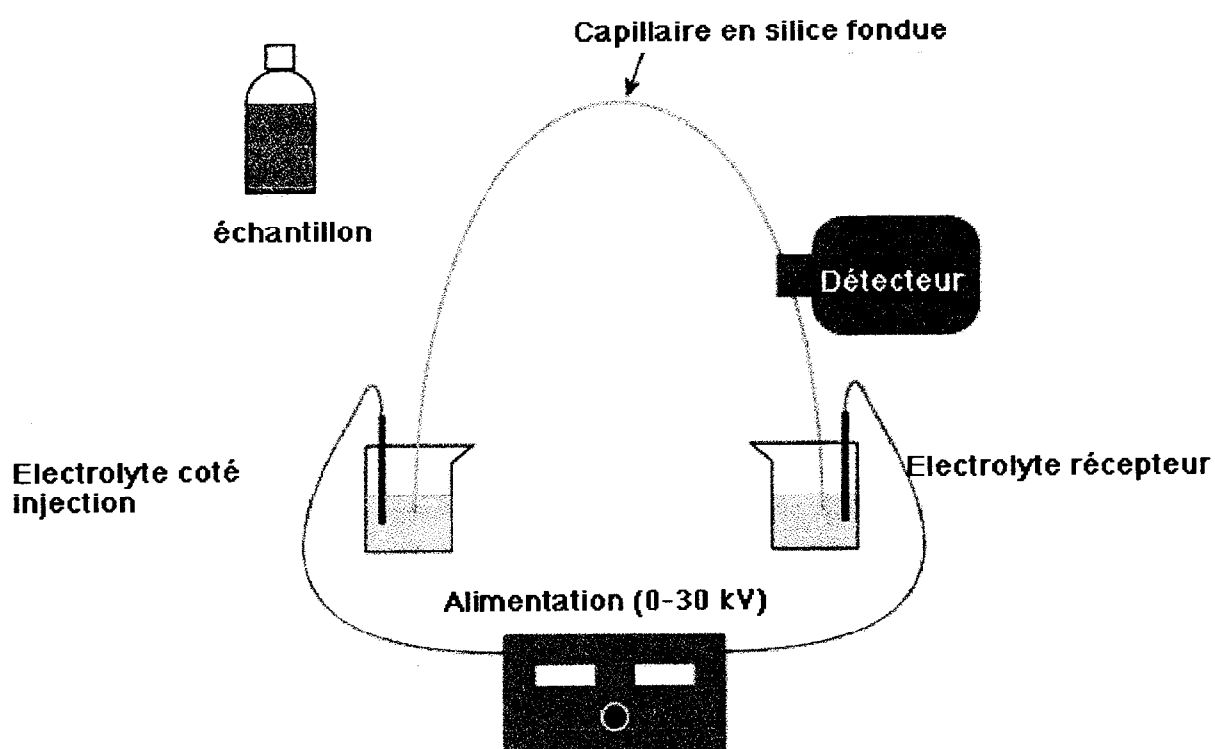


Figure 2 - 1 : schéma du dispositif expérimental

II-2 : Principe de fonctionnement

L'électrophorèse capillaire (E.C) est essentiellement basée sur le mouvement des composés dans un champ électrique.

Le capillaire qui est recouvert extérieurement de polymère lui assurant la solidité et la souplesse nécessaires à sa manipulation est plongé à ses extrémités dans un réservoir séparé contenant un électrolyte et une électrode haute tension. Il en est rempli sous l'action d'une pompe à vide (opération de purge). La d.d.p appliquée entre les extrémités du capillaire peut atteindre 30 kV pendant un temps nécessaire. Un détecteur est placé un peu avant l'extrémité du capillaire, sa cellule étant constituée par le capillaire lui-même mais sans la gaine polyimide qui le recouvre à l'extérieur. L'injection a lieu à l'autre extrémité du capillaire. Cette injection se fait du côté cathodique si l'appareillage est utilisé pour l'analyse des anions ; on utilise alors l'alimentation négative. La situation est inversée dans le cas de l'analyse des cations où l'on utilise l'alimentation positive.

Schéma de l'appareil

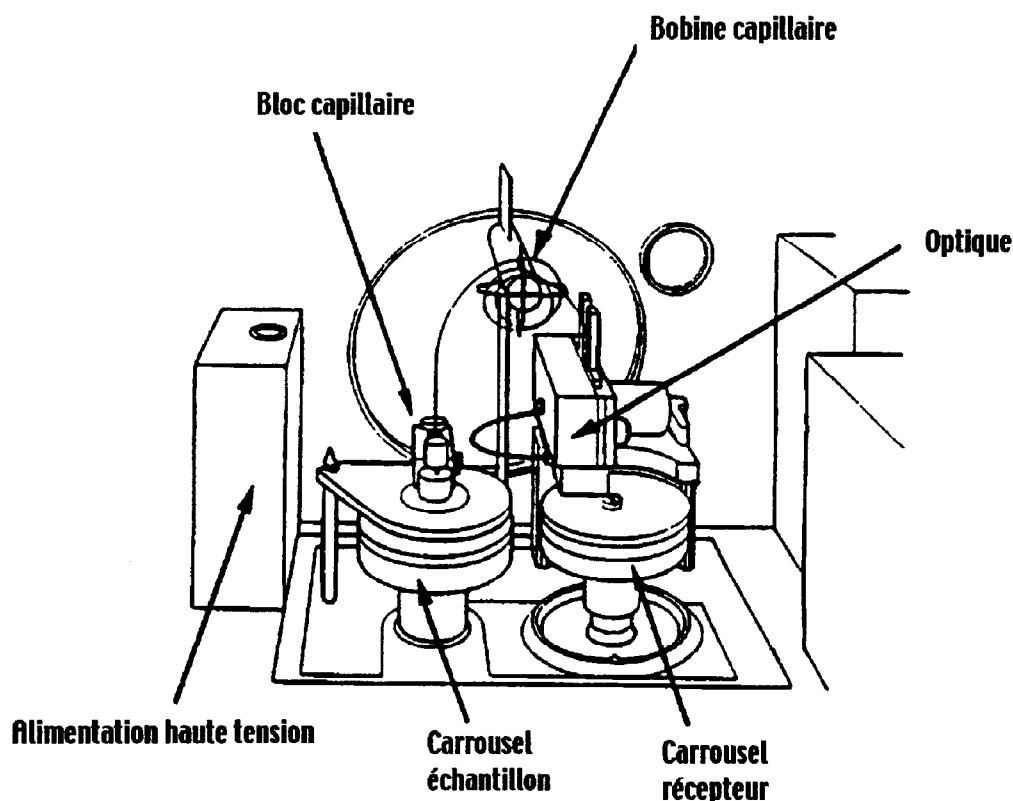


Figure 2-2 : Schéma de l'appareillage ; position analyse.

II-3 : Le capillaire

Dans la plupart des applications de l'électrophorèse capillaire, on utilise des capillaires en verre de silice fondue de très faible diamètre interne variant entre 50 et 150 μm pour une longueur de 30 à 100 cm.

Les capillaires sont creux, ce qui permet de les remplir d'électrolyte et de les nettoyer par la purge rapidement et sans précaution physique ou chimique particulière.

La silice présente l'avantage de générer le flux électro-osmotique (F.E.O.), phénomène important en électrophorèse capillaire.

II-4 : Le carrousel d'échantillons

Il comprend 20 positions dans lesquelles on peut mettre les flacons échantillons (petits cônes eppendorfs de 0,6 millilitre de capacité). En pratique les trois premières positions sont réservées aux étalons, ce qui revient à analyser 17 échantillons. Ce carrousel comprend aussi 4 " compartiments " réservés aux réservoirs d'électrolytes ; son support étant placé du côté de l'injecteur.

La technique de l'électrophorèse capillaire, méthode CIA, présente donc un avantage quant à la possibilité d'analyser un grand nombre d'échantillons en peu de temps. Notons aussi qu'il est possible de faire passer un échantillon plusieurs fois ; ce qui permet de vérifier facilement la reproductibilité de l'analyse.

Au cours de l'analyse, le carrousel peut prendre trois positions selon qu'on injecte l'échantillon dans le capillaire (mode hydrostatique), qu'il ait séparation des différents constituants de l'échantillon, ou rotation du carrousel pour une nouvelle injection ou une éventuelle opération de purge.

Il est à noter également que du côté du détecteur existe aussi un carrousel comprenant 6 positions destinées aux réservoirs d'électrolyte récepteurs et flacon "poubelle" nécessaire à l'opération de purge.

II-5 : L'alimentation

Dans la technique de l'électrophorèse capillaire, on utilise une alimentation haute tension qui permet d'appliquer une différence de potentiel allant jusqu'à 30 KV générant des courants de quelques μA à 200 μA . Le système sera alimenté par un secteur protégé des perturbations électriques et l'enceinte thermostatée la plus sèche possible. Cette dernière précaution permet d'éviter la génération des arcs électriques pouvant perturber l'analyse puisque le système travaille sous haute tension.

En pratique, on distingue deux types d'alimentations :

L'alimentation positive pour laquelle le compartiment anodique est le compartiment du côté de l'injection. Le flux électro-osmotique F.E.O. (Chap. III-1) va de l'anode à la cathode.

L'alimentation négative qui correspond à une injection côté cathode et une détection côté anode. Dans ce cas, le mouvement du F.E.O. se fait de la cathode à l'anode.

II-6 : Choix de l'électrolyte

Le choix de l'électrolyte joue un rôle important dans la résolution et la forme des pics. Les pics qu'on obtient en électrophorèse capillaire, méthode C.I.A (capillary ion analysis), étant triangulaires et non gaussiens, on aura des pics symétriques que si le rapport R des mobilités ($R = \frac{\text{mobilité ion à doser}}{\text{mobilité électrolyte}}$) est voisin de 1.

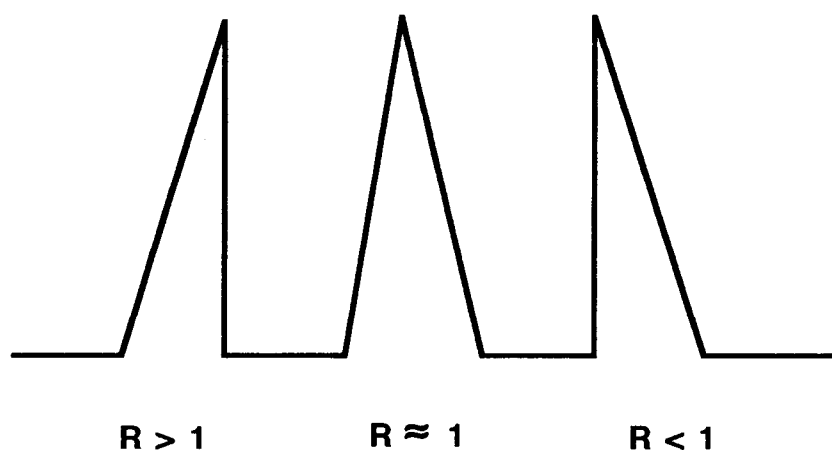


Figure 2 -3 : Influence de la mobilité de l'ion de l'électrolyte sur la forme des pics

L'analyse des cations et des anions nécessite l'emploi d'électrolytes spécifiques. En effet le choix des électrolytes régit l'ionisation des solutés, la séparation des composés, la stabilité des temps de migration et la sensibilité même de la technique (Chap. IV-2). Ils contiennent des additifs pour contrôler les effets indésirables.

II-7 : La détection

Le détecteur est un élément important dans la technique de l'électrophorèse capillaire. Il a pour but de fournir un signal électrique reflétant en continu les variations de composition de l'éluat en sortie de capillaire ; ce qui permet de détecter le passage des solutés.

Beaucoup de paramètres peuvent être mesurés en vue d'obtenir un électrophorégramme. Aucun n'est cependant universel, si bien que le choix du mode de détection dépend de ce que l'on recherche.

Le mode de détection le plus fréquemment utilisé et qui s'avère le plus performant en électrophorèse capillaire est l'UV inverse. La "lecture" des composés s'effectue à travers le capillaire de silice dénué du revêtement polyimide.

Le capillaire est placé "en sandwich" entre la lampe optique (Hg, Zn) et les photocellules.

L'UV inverse consiste à employer un électrolyte ayant une densité optique supérieure à celle des espèces à doser. Les ions considérés sont donc transparents à la longueur d'onde utilisée et tout revient à détecter la diminution de densité optique que crée le passage de chaque espèce.

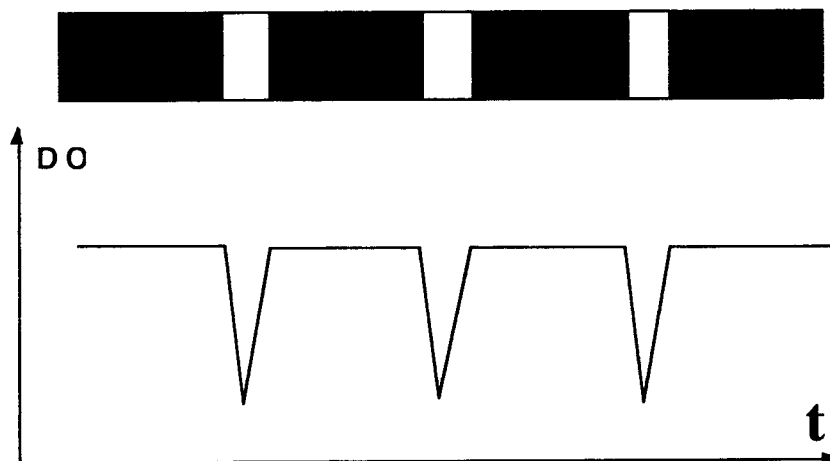


figure 2 - 4 : Illustration d'une détection UV inverse

Ce mode de détection présente une sensibilité de l'ordre de 0,1 ppm ; elle peut cependant être abaissée si l'injection de l'échantillon se fait par électromigration.

Chapitre III : ASPECTS THEORIQUES

III-1 : Migration des espèces

Lorsque les ions d'un électrolyte se fixent sur les particules en suspension et les molécules solvatées, ils acquièrent une charge qui dépend particulièrement du pH de l'électrolyte tampon. Dans un capillaire, ces composés se séparent et migrent vers le détecteur sous l'effet de deux phénomènes : la mobilité ou migration électrophorétique et le flux électro-osmotique ou électro-endosmose.

III-1-1 : Mobilité électrophorétique

C'est la mobilité propre des espèces chargées ; elle apparaît comme le facteur de migration de ces espèces dans un électrolyte supposé immobile, vers l'électrode de signe opposé. Elle dépend essentiellement de la taille et de la charge de l'ion considéré. En effet, au cours de l'expérience, il s'établit un état singulier, défini par l'équilibre entre la force électrique F_e qui s'exerce sur la particule de charge q dans un champ électrique E et les forces de frottements F_f dues à la viscosité du tampon. À ce point on a : $\| F_e \| = \| F_f \|$

puisque $F_e = qE$ et $F_f = 6\pi\eta r v_e$ il vient : $qE = 6\pi\eta r v_e$ soit : $\mu_e = \frac{v_e}{E} = \frac{q}{6\pi\eta r}$ (3.1)

avec μ_e : mobilité électrophorétique de l'espèce (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)

v_e : vitesse électrophorétique de l'ion (en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

r : rayon moyen de l'espèce (en cm)

η : viscosité du tampon (en $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

De la relation précédente, il est évident que pour les ions de tailles comparables, les mobilités sont plus grandes s'ils sont porteurs de charges plus importantes.

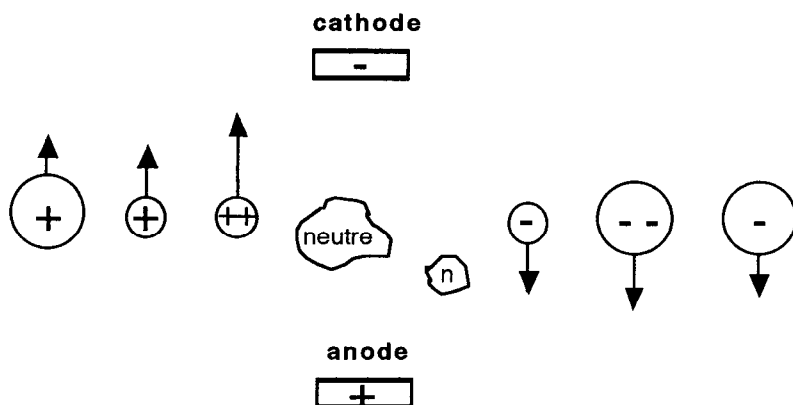


Figure 3-1 : Influence de la charge nette et de la taille d'une espèce sur le sens et la vitesse de migration dans un électrolyte supposé immobile. Le terme général de **cataphorèse** correspond au déplacement vers la cathode tandis que l'**anaphorèse** au déplacement vers l'anode.

III-1-2 Flux électro-osmotique ou électro-endosmose

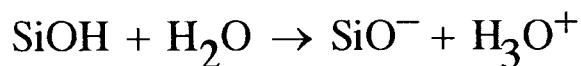
C'est la migration de l'ensemble de l'électrolyte dans le capillaire sous l'effet du champ électrique. La mobilité électro-osmotique μ_{os} dépend essentiellement du pH de l'électrolyte

$$\mu_{os} = 0 \text{ si } 0 < \text{pH} < 4$$

μ_{os} croît de pH = 4 à pH = 6

μ_{os} est constant à partir de pH = 6

Lorsque le pH de l'électrolyte est supérieur à 4, les groupements silanols présents à la surface interne du capillaire se déprotonent créant ainsi une couche polyanionique fixe. Il s'en suit la formation d'une couche positive (H_3O^+) qui va entraîner le mouvement de l'électrolyte vers la cathode lorsqu'un champ électrique est appliqué.



On définit la mobilité électro-osmotique μ_{os} par la relation :

$$\mu_{os} = \frac{v_{os}}{E} = v_{os} \cdot \frac{L}{V} \quad (3.2)$$

où v_{os} : vitesse électro-osmotique

E : champ électrique appliqué

V : potentiel appliqué

L : longueur du capillaire

$$\text{Généralement } \mu_{os} \gg \mu_e \quad (3.3)$$

Il est clair que le sens conventionnel du flux électro-osmotique F.E.O (de l'anode vers la cathode) constituera un problème à la séparation des anions car opposé au sens de migration de ces derniers.

Influence du flux électro-osmotique F.E.O sur la migration des anions

Lors de l'analyse des anions (injection du côté négatif) le sens d'écoulement de l'électrolyte qui est opposé à celui de la migration des anions empêche toute séparation performante des anions.

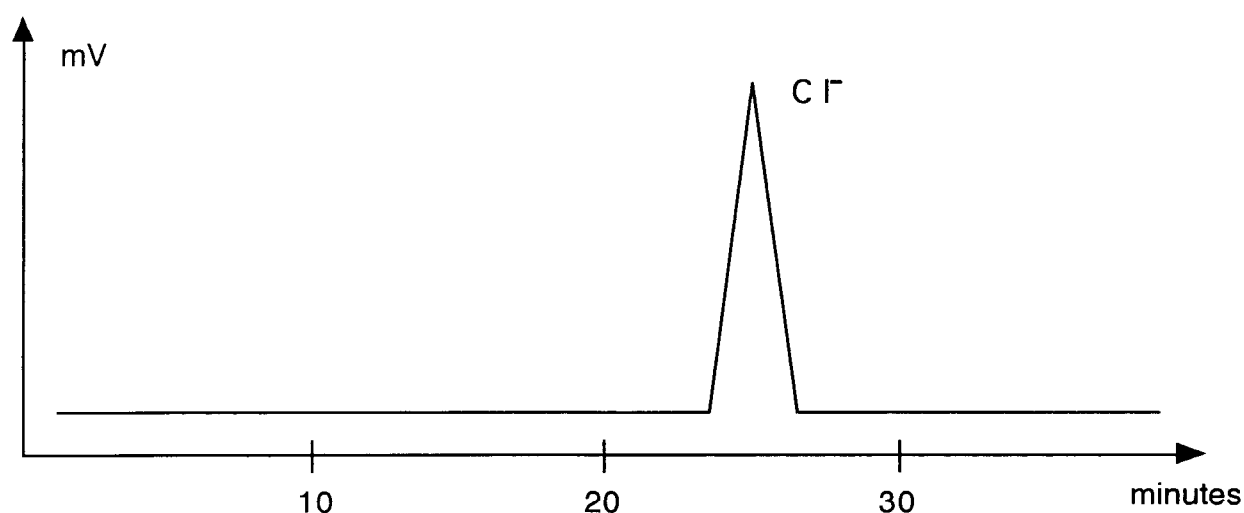
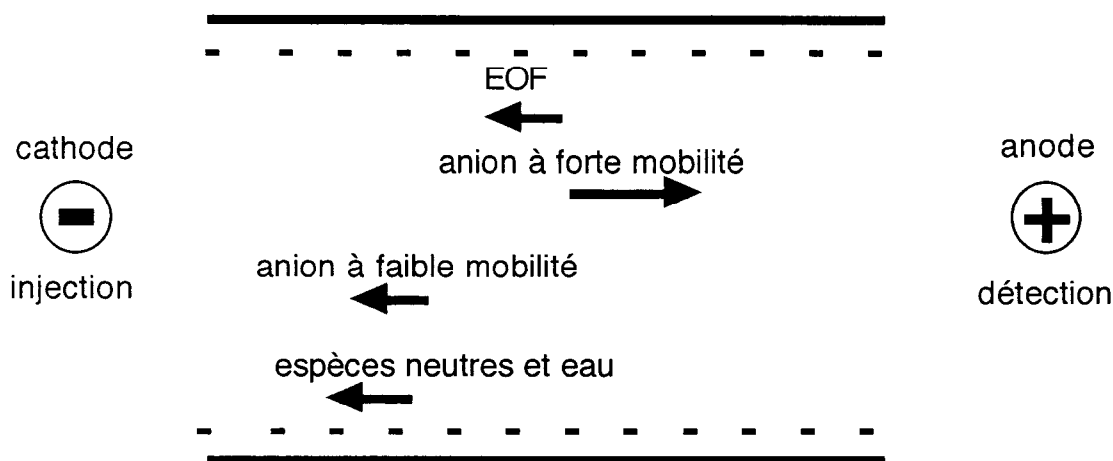


Figure 3-2 : Influence du flux électro-osmotique (FEO) sur la migration des anions avec absence d'inversion du FEO entraînant des temps de migration trop longs pour l'analyse.

Cette séparation est améliorée grâce au greffage dynamique sur les sites silanols, par addition à l'électrolyte d'un inverseur de flux tel l'OFM (osmotic flow modifier) entraînant donc le changement du signe de la paroi interne du capillaire et par conséquent l'inversion du flux électro-osmotique.

Utilisation des détergents cationiques pour inverser le flux électro-osmotique dans un capillaire de silice fondue

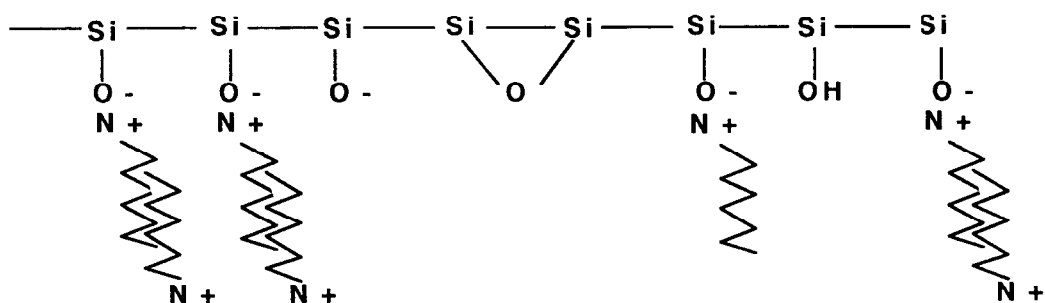


Figure 3-3 : Greffage sur les sites silanols de la paroi du capillaire

Il s'en suit une amélioration du temps de migration comme l'illustre la figure 3-4

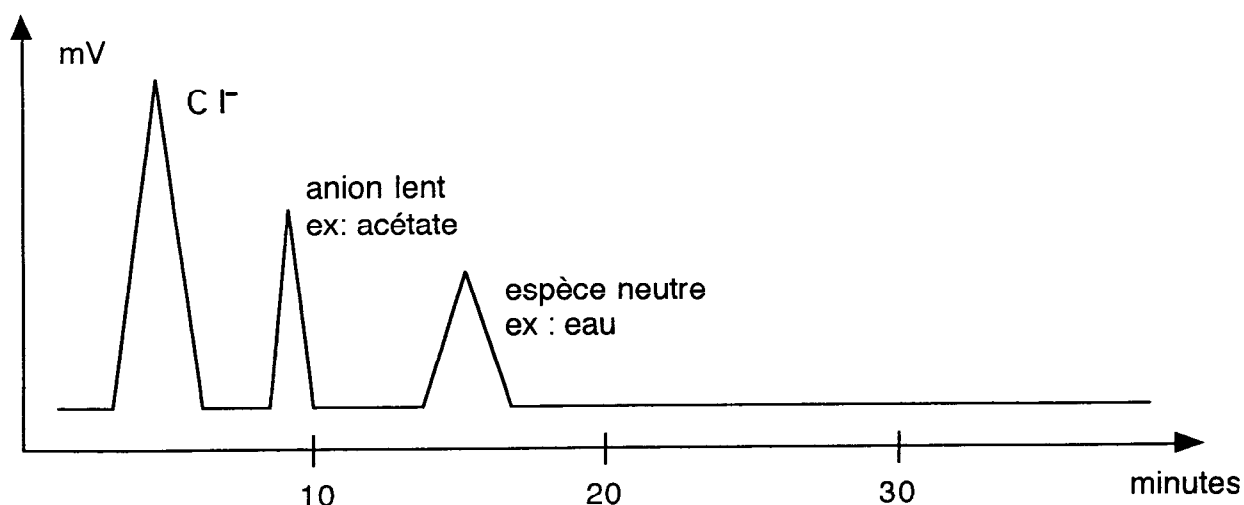
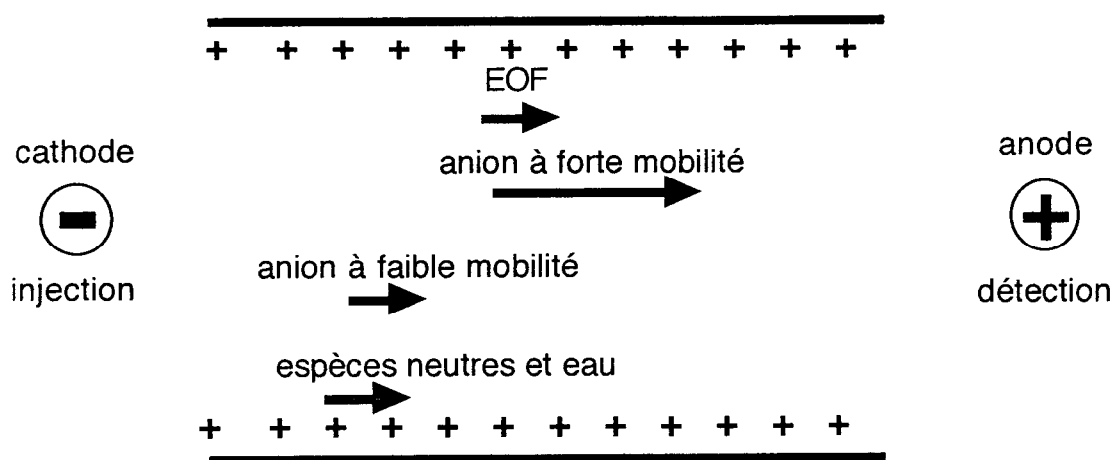


Figure 3- 4 : Influence du FEO sur la migration des anions ; inversion du flux électro-osmotique par addition de l'OFM entraînant le raccourcissement des temps de migration.

III-1-3 Mobilité apparente

La mobilité apparente définit le déplacement effectif de l'espèce à analyser. Elle est la résultante du flux FEO et de la mobilité électrophorétique de l'espèce.

$$\mu_{app} = \mu_e + \mu_{os} = \frac{v_e}{E} + \frac{v_{os}}{E} \quad \text{d'où} \quad \mu_{app} = \frac{v_e + v_{os}}{E} = (v_e + v_{os}) \cdot \frac{L}{V} \quad (3.4)$$

On définit la vitesse absolue par : $v = v_{app} = E \cdot \mu_{app}$ soit $v_{app} = v_e + v_{os}$ (3.5)

Lorsqu'on utilise l'alimentation positive :

- les espèces neutres migrent dans le capillaire avec une mobilité apparente égale au flux électro-osmotique (FEO) car leur mobilité électrophorétique μ_e est nulle.
- les espèces chargées positivement migrent avec une mobilité μ_{app} supérieure au flux électro-osmotique (FEO) car leur mobilité électrophorétique μ_e est positive.
- les espèces chargées négativement se déplacent avec une mobilité apparente inférieure au flux F.E.O. car leur mobilité électrophorétique μ_e est négative.

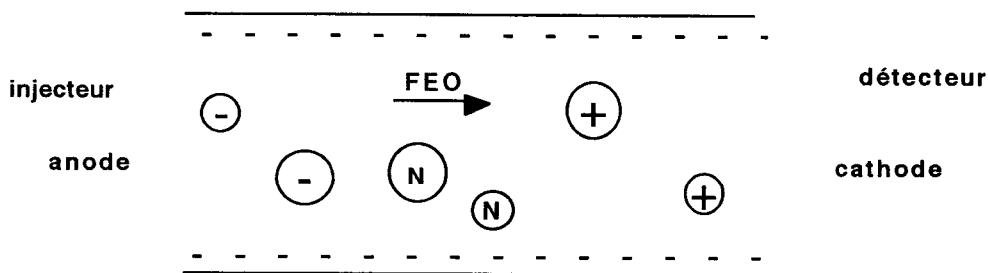


Figure 3.5 : ordre de migration effective des espèces dans un capillaire pour une alimentation positive

Avec l'alimentation négative, la situation est inversée ; les anions migreront en premier et les cations en dernier.

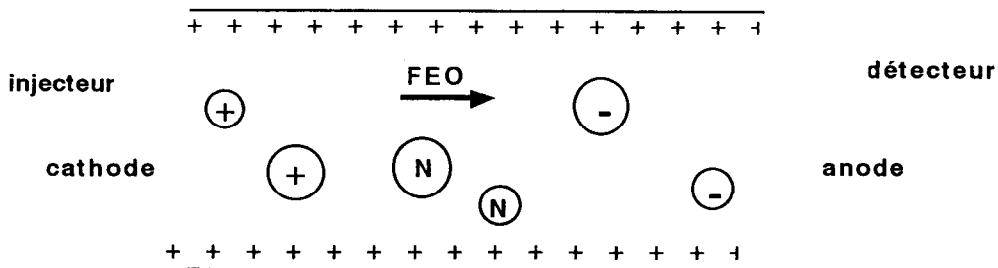


Figure 3.6 : ordre de migration effective des espèces dans un capillaire pour une alimentation négative

Lors de l'analyse des anions, aucune interférence n'est donc à craindre du fait des cations et réciproquement. Il suffit simplement de réduire le temps d'analyse au seul passage des anions (pour l'analyse des anions avec l'alimentation négative) ou au seul passage des cations (dans le cas de l'analyse des cations avec l'alimentation positive).

III-1-4 Temps de migration

C'est le temps au cours duquel chaque constituant de l'échantillon migre, de l'injecteur vers le détecteur. Si l'on désigne par L , la longueur du capillaire, le temps de migration t est alors donné par :

$$t = \frac{L}{v_{app}} = \frac{L}{E \cdot \mu_{app}}$$

Et puisque $E = \frac{V}{L}$ il vient $t = \frac{L^2}{V \cdot \mu_{app}} \quad (3.6)$

Avec E : champ électrique appliqué

V : potentiel appliqué

Cette relation montre que les composés ayant une forte mobilité seront détectés les premiers.

- Influence de la conductivité limite équivalente de l'échantillon sur le temps de migration

La dissolution dans l'eau d'un solide ionique fournit une solution d'ions de charges opposées, anions et cations, qui est électriquement neutre. Cette dissociation provient de ce que l'eau est un solvant à constante diélectrique élevée ($\epsilon = 80$), ce qui diminue l'attraction coulombienne des particules de charges opposées. Cette dissociation est plus ou moins complète, suivant la nature, la force de l'électrolyte et sa dilution. Ces solutions aqueuses d'ions conduisent le courant électrique mieux que l'eau pure.

La conductivité limite équivalente est la somme des conductivités limites équivalente de chacun des ions présents.

Les conductivités ioniques λ_{app} sont proportionnelles aux mobilités μ_{app} des ions et l'on a :

$$\lambda_{app} = F \cdot \mu_{app} \quad (3.7) \quad \text{où } F = 96\,500 \text{ Coulombs}$$

D'après la relation (3.6), le temps de migration de chacun des ions de l'échantillon peut être exprimé en fonction de la conductivité équivalente de ces ions par :

$$t = \frac{F \cdot L^2}{V \cdot \lambda_{app}} \quad (3.8)$$

De cette relation, il est clair que les conductivités limites équivalentes des ions influent sur la séparation de ces ions et que les ions de plus fortes conductivités limites équivalentes seront les premiers à être détectés.

On peut donc prévoir l'ordre de migration des ions, connaissant leurs conductivités limites équivalentes comme le montre le tableau 3-1 ci-dessous.

Anions	Conductivité limite équivalente (mS à 20°C)	Temps de migration (mn)
1 - Bromure	81.00	1.78
2 - Chlorure	76.31	1.80
3 - Nitrite	71.80	1.85
4 - Nitrate	71.42	1.88
5 - Chlorate	64.60	2.02
6 - Chlorite	52.00	2.26
7 - Acétate	40.90	2.62
8 - Propionate	35.80	2.78

Tableau 3.1 : *variation du temps de migration en fonction de la conductivité limite équivalente*

Influence de la tension appliquée sur le temps de migration

L'un des paramètres déterminant l'efficacité et la performance d'une technique d'analyse est la durée de cette analyse.

En électrophorèse capillaire (E.C) on peut directement agir sur la tension à appliquer pour raccourcir les temps des analyses. Le temps de migration des ions et donc la durée d'analyse étant inversement proportionnel à la tension appliquée comme le montre la relation (3.6), l'application d'une tension de plus en plus élevée (comme c'est le cas en E.C) réduit considérablement la durée des analyses et augmente l'efficacité théorique du capillaire (Chap. III-3). Telle est la cause de l'utilisation d'une alimentation haute tension au cours des analyses en électrophorèse capillaire ionique ; ce qui fait de cette technique l'une des techniques modernes les plus rapides.

III-2 : Les différents modes d'injection

En électrophorèse capillaire, il s'agit d'injecter des volumes de l'ordre de quelques dizaines de nanolitres car le capillaire a une capacité de quelques microlitres. Différents modes d'injection peuvent être utilisés.

III-2-1 : Mode d'injection hydrostatique

Il semble être le plus fréquemment utilisé. Il consiste à injecter l'échantillon par gravité dans le capillaire. L'extrémité du capillaire, préalablement rempli d'électrolyte, est placée dans le flacon échantillon ; on surélève l'ensemble d'une hauteur h durant un temps bien précis puis on revient à la position initiale (capillaire et électrode dans le tampon). Enfin, on applique la tension d'analyse. Le paramètre d'injection est donc le temps de surélévation.

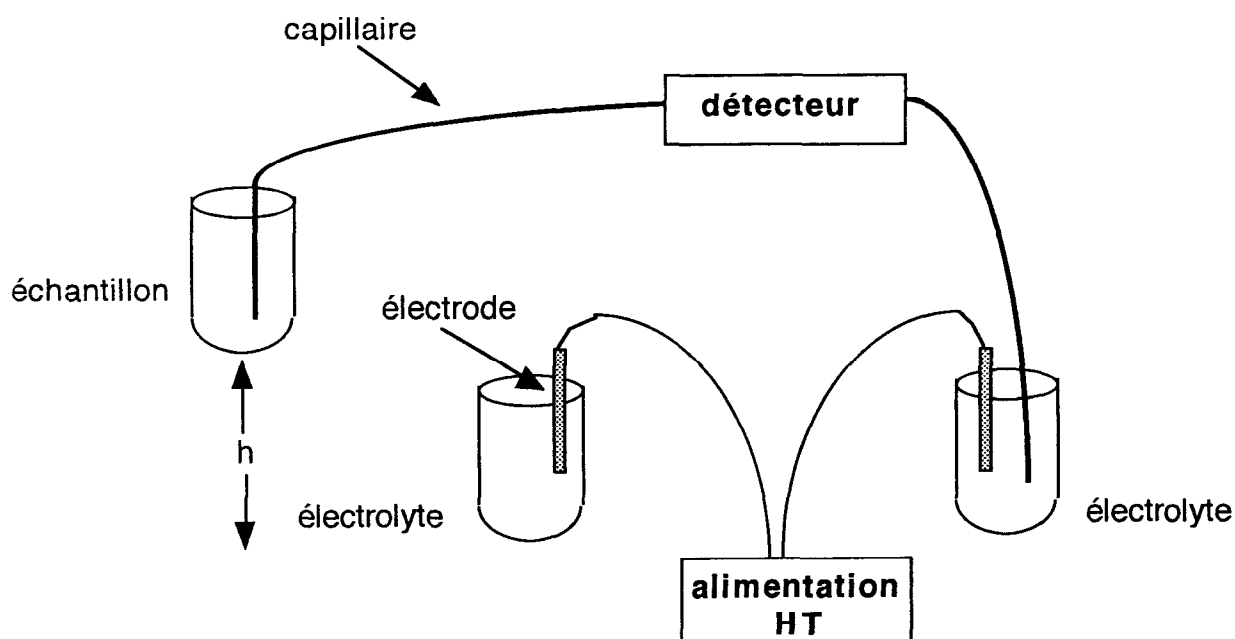


Figure 3-7 : Injection de l'échantillon en mode hydrostatique

III-2-2 : Mode d'injection électromigrative

C'est le plus simple des modes d'injection en CIA. Il est surtout utilisé pour l'analyse des traces de composés car il opère une préconcentration de l'échantillon d'un facteur de cent à mille. Le capillaire, préalablement rempli d'électrolyte, est placé à l'une de ses extrémités dans le flacon échantillon en même temps que l'électrode. On applique une tension bien déterminée pendant un temps qui dépend du niveau de préconcentration requis, puis on revient à la position initiale. On applique enfin la tension d'analyse.

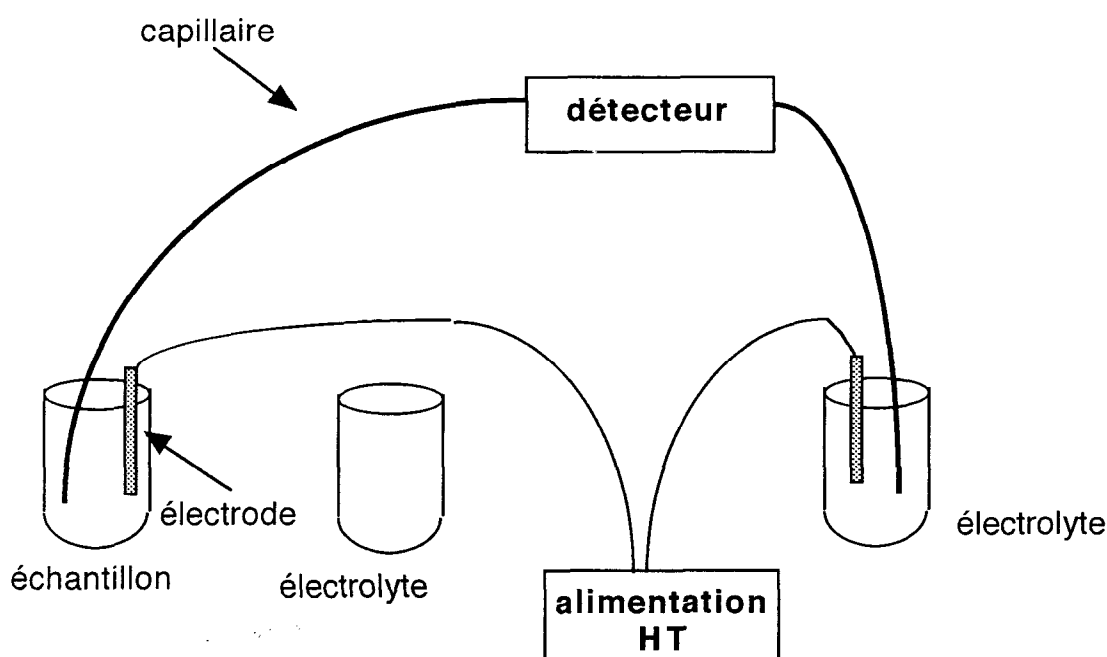


Figure 3-8 : Injection de l'échantillon en mode électromigrative

III-2-3 : Mode d'injection hydrodynamique

Ce mode d'injection consiste à pressuriser l'échantillon pour l'introduire dans le capillaire ou inversement à aspirer du côté opposé. Le capillaire et l'électrode étant placés dans le flacon échantillon, on applique une différence de pression puis on revient à la position initiale. Enfin on applique la tension d'analyse.

III-3 : Modèle des plateaux - efficacité théorique d'un capillaire

On peut aussi utiliser le modèle des plateaux pour expliquer le mécanisme de migration et de séparation des composés dans un capillaire. On considère que chaque ion migre dans le capillaire par étapes successives ; chaque étape correspondant à un nouvel état d'équilibre de tout le capillaire. Au fur et à mesure que l'ion progresse dans le capillaire, il occupe un petit disque supplémentaire du capillaire, appelé plateau théorique. On peut donc découper le capillaire de longueur L en N plateaux théoriques "fictifs". On définit ainsi la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) par :

$$\text{HEPT} = \frac{L}{N} \quad (3.7)$$

Le nombre de plateaux théoriques N d'un capillaire est un paramètre caractéristique de ce dernier. Il définit l'efficacité théorique du capillaire, facteur important dans les performances d'une technique séparative.

L'efficacité théorique du capillaire peut être déterminée, soit graphiquement à partir d'un pic soit à partir du coefficient de diffusion D de l'ion.

$$N = \frac{L^2}{\sigma^2} \quad (3.8) \quad \text{ou} \quad N = \mu_{app} \cdot \frac{V}{2 \cdot D} \quad (3.9)$$

$$\text{car } \sigma = 2Dt \quad \text{et} \quad t = \frac{L^2}{\mu_{app} \cdot V}$$

μ_{app} représentant la mobilité apparente de l'ion à analyser

t le temps de migration

L la longueur du capillaire

V le potentiel appliqué

et σ la demi largeur du pic à 60% ; elle mesure la dispersion de l'ion à la sortie du capillaire.

III-4 : Avantages de l'électrophorèse capillaire

Lors d'une analyse chimique, un grand nombre d'impératifs sont exigés d'un analyste. Tenant compte de la nature de l'analyte à doser, il doit savoir faire le choix de la méthode à utiliser ; ensuite celui de la technique et enfin celui du procédé relatif au traitement de l'échantillon.

L'électrophorèse capillaire présente un bon compromis dans le cadre des méthodes séparatives. Bien que présentant un investissement équivalent à celui des méthodes concurrentes, elle nécessite un budget beaucoup moins important tant du point de vue maintenance que du point de vue consommables.

Cette technique présente le grand avantage d'utiliser une instrumentation automatisée ne nécessitant que peu de pièces mobiles. Elle emploie un électrolyte facilement conservable et de faible consommation, un capillaire très économique doté d'une très grande efficacité pouvant atteindre 400.000 plateaux par mètre. Le mode de détection utilisé présente une très bonne sensibilité (allant jusqu'en dessous de 0.01 %). L'E.C. est une technique qui ne nécessite pas de filtration coûteuse ni d'injection mécanique de grand volume d'échantillon ; elle est rapide et fiable. Enfin, l'utilisation d'une haute tension est un avantage évident et augmente les performances de la technique et le nombre de plateaux théoriques (efficacité théorique) comme le montre la relation (3.9).

III-5 : Inconvénients de l'électrophorèse capillaire

Comme toute méthode d'analyse non sélective, l'électrophorèse capillaire ionique, ne peut être utilisée sans prétraitement ou dilution préalable sur des échantillons dont l'un des composés à détecter est très largement majoritaire par rapport aux autres espèces présentes.

Le pic de l'espèce majoritaire, "écrase" alors les autres pics ayant un temps de migration voisin avec lesquels il co-migre par effet de traînage dans le capillaire.

Le pH de l'électrolyte fixe la forme des ions amphotères, il faut alors interpréter les résultats en fonction des caractéristiques initiales de pH de l'échantillon.

Deuxième partie :

**Application de l'électrophorèse capillaire à
l'analyse de l'eau de distribution de la région de
Dakar et de sa périphérie.**

Chapitre IV : CONDITIONS ANALYTIQUES

L'électrophorèse capillaire, méthode CIA, présente beaucoup d'avantages cependant il est nécessaire d'optimiser les paramètres analytiques pour en faire une technique fiable et performante.

Ainsi, une grande rigueur a été prise pour le respect des conditions d'analyse indiquées par le constructeur ; conditions qui diffèrent selon qu'on analyse les anions ou les cations.

IV-1- Choix de l'échantillon

Il est indispensable qu'une eau de distribution soit potable; c'est à dire que chimiquement elle doit contenir des quantités d'ions requises conformément aux normes de l'O.M.S. La technique de l'électrophorèse capillaire peut servir à la détermination de ces quantités.

Cependant, pour notre application, l'eau de distribution de la région de Dakar et de sa périphérie n'a pas été choisie dans ce but. Elle nous a simplement servi d'échantillon parce qu'elle est facilement accessible, facilement transportable, non toxique et donc facilement manipulable.

Les échantillons d'eau ont été recueillis directement à partir des robinets publics dans des flacons préalablement nettoyés à l'eau déminéralisée ; nous avons pris le soin de faire couler l'eau pendant un certain temps avant le prélèvement.

IV- 2 : Composition des étalons

En chimie analytique et pour la plupart des techniques séparatives on utilise, pour quantifier les différents composés, la méthode de l'étalonnage. Elle consiste à comparer les aires des pics correspondants aux ions à analyser avec celle d'un composé de référence appelé étalon.

Les solutions étalons sont préparées par dissolution d'une solution standard contenant des quantités bien précises de chaque élément à analyser ; ces quantités définissent la gamme de concentrations à étudier pour chaque ion.

En électrophorèse capillaire, cette gamme est généralement située entre 0.1 ppm et 150 ppm en mode d'injection hydrostatique et entre 1 ppb et 100 ppb en mode d'injection électromigrative.

IV-2-1 : Etalons " anioniques "

Dans le cadre de notre étude sur l'analyse de l'eau de distribution de la région de Dakar et de sa périphérie, nous avons préparé un mélange standard des anions minéraux comprenant :

- 50 ppm de Cl^-
- 50 ppm de NO_3^-
- 50 ppm de SO_4^{2-}
- 25 ppm de F^-
- 25 ppm de HPO_4^{2-}

Un deuxième étalon préparé en diluant le premier à la moitié est composé de :

- 25.0 ppm de Cl^-
- 25.0 ppm de NO_3^-
- 25.0 ppm de SO_4^{2-}
- 12.5 ppm de F^-
- 12.5 ppm de HPO_4^{2-}

IV- 2-2 : Etalons " cationiques "

Le mélange standard " de contrôle " des cations majeurs a une concentration de :

- 37.5 ppm de Na^+
- 25.0 ppm de Ca^{2+}
- 6.25 ppm de Mg^{2+}
- 2.50 ppm de K^+

En diluant cette solution standard à la moitié, on a obtenu un second étalon comprenant ainsi :

- 18.75 ppm de Na^+
- 12.50 ppm de Ca^{2+}
- 3.125 ppm de Mg^{2+}
- 1.250 ppm de K^+

* Notons que les solutions mères servant à l'élaboration de ces étalons sont acquises auprès d'un laboratoire spécialisé dans la fabrication et la commercialisation des substances étalons. Elles sont données avec une précision de 0.3 % pour 1000 ppm de solution.

IV-3- Analyse des anions

- **Electrolyte** : chromate/ OFM-OH
- **Capillaire** : silice fondue (75µm x 60 cm)
- **Alimentation** : négative
- **Potentiel d'analyse** : 20 kV
- **Courant** : 19 µA
- **Mode d'injection** : hydrostatique
- **Mode de détection** : UV inverse
longueur d'onde : 254 nm / lampe au mercure
- **Température** : 25°C
- **Constante de temps** : 0,1 seconde
- **Durée d'injection** : 30 secondes
- **Temps d'auto purge** : 1 minute

Composition de l'électrolyte :

L'électrolyte joue un rôle primordial dans l'analyse en électrophorèse capillaire. Il doit donc être soigneusement préparé et conservé en respectant les volumes et les concentrations des différents constituants. La solution de **chromate / OFM-OH** est l'électrolyte préconisé pour la détermination des anions. Il est préparé comme suit :

- Verser 4,6 ml d'une solution de Na_2CrO_4 à 0,1M dans une fiole d'un litre.
- Verser 2,5 ml d'OFM-OH (osmotic flow modifier) ; c'est un inverseur de flux.
- Ajouter 50 ml d'eau ultra- pure .
- Verser 1 ml d'acide borique .
- Compléter à 100 ml avec de l'eau ultra pure pour obtenir une solution de chromate/OFM- OH de pH égal à 8.
- Filtrer et dégazer sous vide.

L'acide borique joue un rôle important pour la stabilité des temps de migration, le chromate pour la détection et l'OFM-OH améliore la séparation de ces constituants en inversant le flux électro-osmotique (voir III-1-2).

IV-4 : Analyse des cations majeurs

- Electrolyte** : UV Cat 2 /tropolone/ 18-crown-6-ether
- Capillaire** : silice fondue (75µm x 60cm)
- Alimentation** : positive
- Potentiel d'analyse** : 20 kV
- Courant** : 11 µA
- Mode d'injection** : hydrostatique
- Mode de détection** : UV inverse
longueur d'onde : 185 nm / lampe au mercure
- Température** : 25 °C
- Constante de temps** : 0,3 seconde
- Temps d'injection** : 20 secondes
- Temps d'auto purge** : 1 minute

Composition de l'électrolyte UV Cat 2

La composition chimique de l'électrolyte jouant un rôle important dans les performances analytiques de l'électrophorèse capillaire il est nécessaire pour l'analyse des cations d'utiliser une solution d'UV Cat2 ® ; cet électrolyte offre à la fois sensibilité et capacité de charge. Il correspond à :

- 50 mg de tropolone
- 50 mg de 18-crown-6-ether
- 50 mg d'UV Cat 2 (licence WATERS)

que l'on complète à 100 ml par de l'eau ultra pure pour obtenir une solution de pH égal à 4,5.

La tropolone et le 18-crown-6-ether sont des complexants spécifiques permettant d'améliorer la séparation et donc la résolution des pics.

La tropolone complexe le calcium et le magnésium, l'ether-couronne complexe le potassium.

IV-5 : Matériels et produits utilisés

IV-5-1 : Matériels

- Conductimètre " Microprocessor conductivity Meter LF 537 "
- pH mètre " METTLER TOLEDO 340 pH Meter "
- Diluteur HAMILTON type " Microlab 1000 " ; c'est un diluteur automatique qui a été utilisé pour différentes dilutions.
- Micropipettes de type " GILSON " à volume réglable
- Déioniseur " ELGA " ; en effet il nous a fallu utiliser de l'eau ultra pure pour la préparation des différents électrolytes et pour les dilutions.
- Potentiographe METROHM de type E 536 couplé à une burette automatique DOSIMAT 655, pour la détermination des carbonates et hydrogénocarbonates
- Le système d'électrophorèse capillaire WATERS® couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel MILLENIUM 2010 ®

IV-5-2 : Produits

Pour la préparation de l'électrolyte chromate:

- Solution de chromate de sodium tétrahydraté ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) à 4 mM
- Solution d'OFM-OH à 0.5 mM
- Solution d'acide borique

Pour la préparation de l'électrolyte UV Cat 2:

- Tropolone ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$) en poudre
 - UV Cat 2 en poudre
 - Poudre de 18 Crown -6-ether ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$)
 - Solution mère d'étalons, fabriquée et commercialisée spécialement par STANDAL®
 - Solution d'acétone pour le nettoyage des électrodes
 - Solution de Na_2CO_3 0.1 M et
 - Solution de HCl 0.1 N
- nécessaires à la potentiographie
- Ampoule de solution tampon pH = 4.00 (25 °C)
 - Ampoule de solution tampon pH = 7.00 (25 °C)
- pour le calibrage du pH-mètre
- Solution standard de conductivité 1.413 μS à 25 °C pour le calibrage du conductimètre.

Chapitre V : RESULTATS

V-1 : Aspects des électrophorégrammes

L'analyse qualitative et quantitative des ions par électrophorèse capillaire ionique est basée sur l'étude et le traitement des électrophorégrammes.

Ces électrophorégrammes se présentent sous forme d'un ensemble de pics triangulaires dans un repère dont l'abscisse varie linéairement avec le temps depuis le début de l'injection ; l'ordonnée (voir électrophorégrammes) correspondant au signal électrique envoyé par le détecteur en sortie de capillaire. Les figures 5-1, 5-2, 5-3 et 5-4 représentent quatre exemples d'électrophorégrammes obtenus lors de notre étude.

Les concentrations des étalons sont les suivantes :

Cations : $K^+ = 1,25 \text{ ppm}$
 $Ca^{2+} = 12,5 \text{ ppm}$
 $Na^+ = 18,75 \text{ ppm}$
 $Mg^{2+} = 3,125 \text{ ppm}$

Anions : $Cl^- = 25 \text{ ppm}$
 $SO_4^{--} = 25 \text{ ppm}$
 $NO_3^- = 25 \text{ ppm}$
 $ClO_3^- = 25 \text{ ppm}$
 $F^- = 12,5 \text{ ppm}$
 $HPO_4^{--} = 12,5 \text{ ppm}$

Les échantillons d'eau de distribution ont été dilués préalablement d'un facteur quatre avec de l'eau ultra pure pour rester dans le domaine des gammes étalons.

Les conditions d'analyse sont standard comme décrites précédemment (cf. Chap. IV-3 , IV-4).

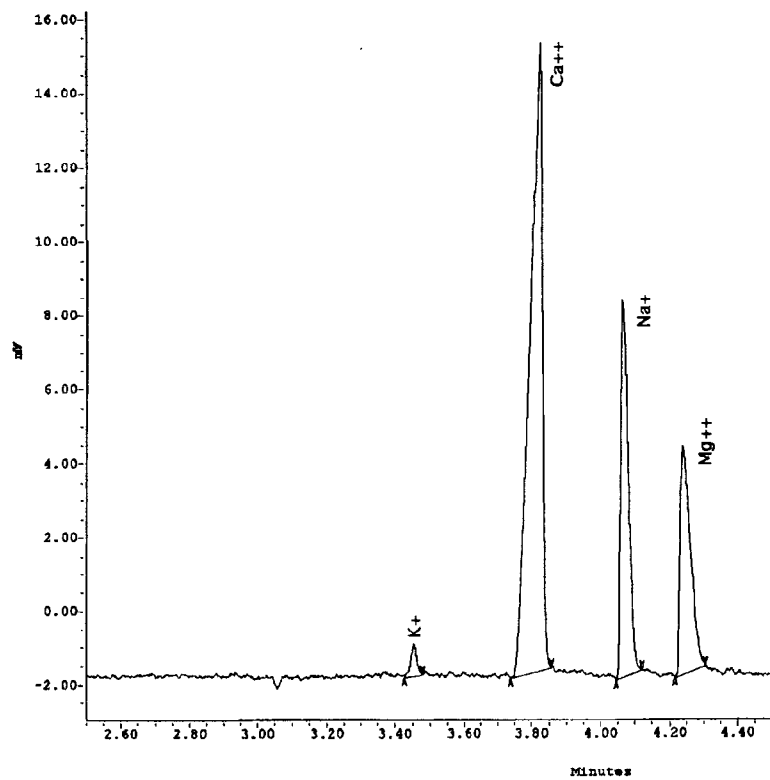


fig. 5-1 : électrophorégramme des cations d'un échantillon d'eau de distribution..

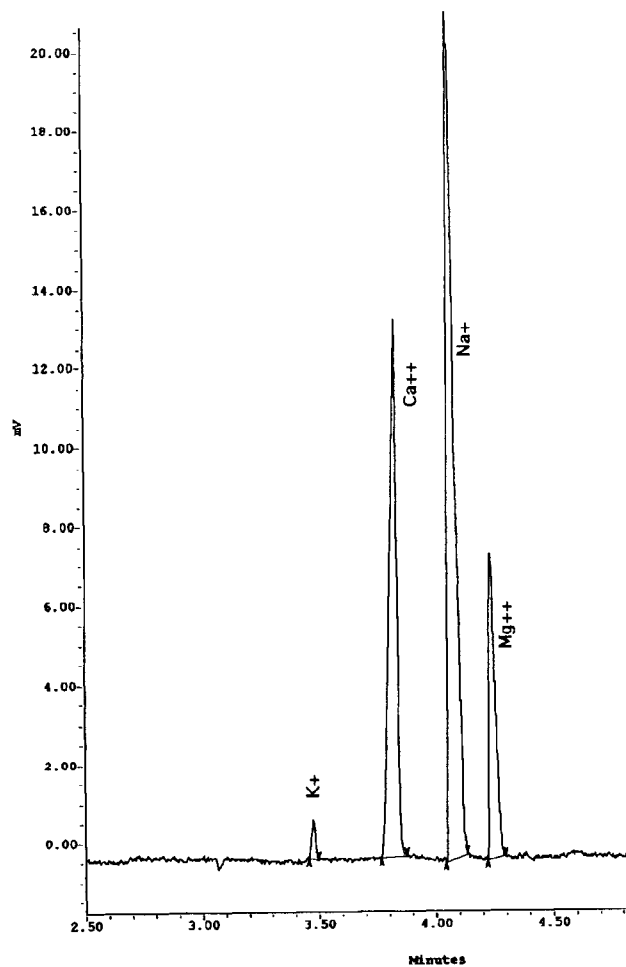


fig. 5-2 : électrophorégramme d'un mélange étalon des quatre cations majeurs.

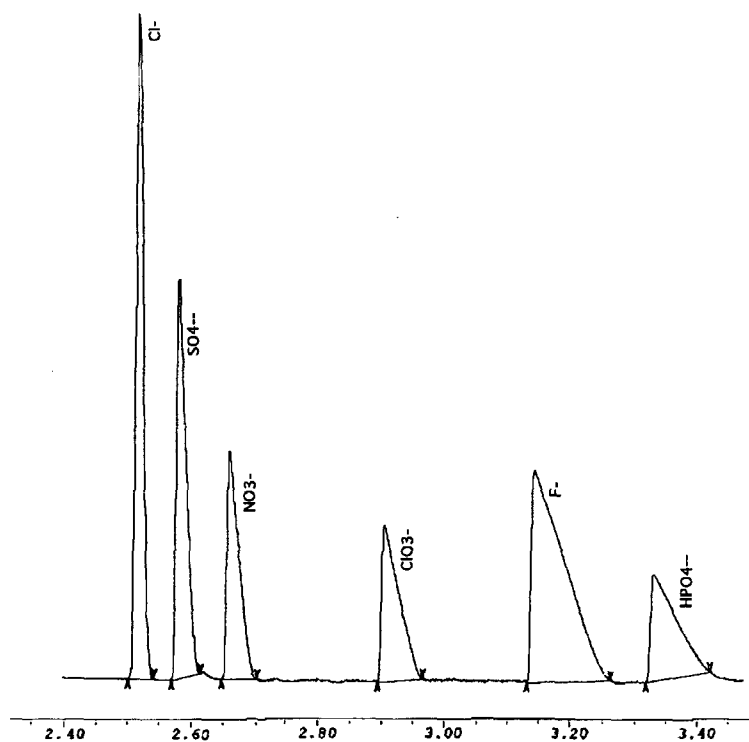


fig. 5-3 : électrophorégramme d'un mélange étalon des anions majeurs.

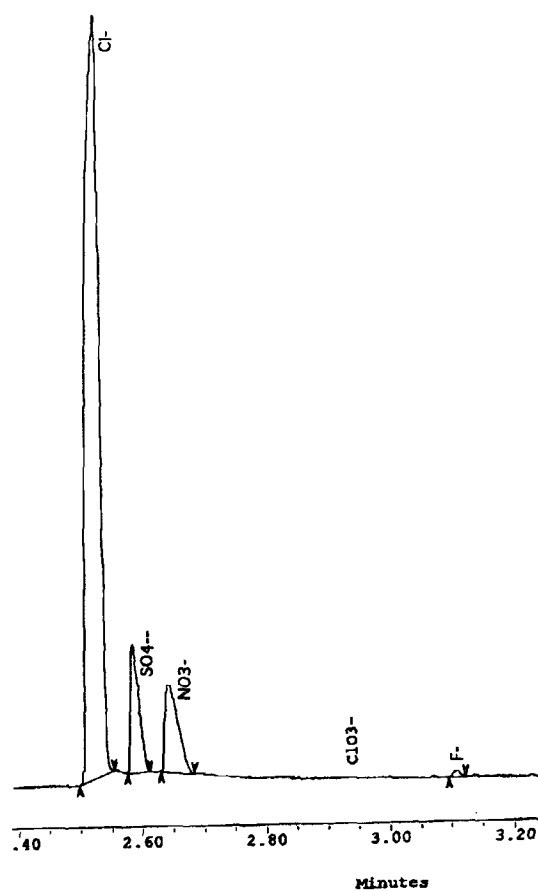


fig. 5-4 : électrophorégramme des anions d' un échantillon d'eau de distribution.

On peut observer en comparant les électrophorégrammes des mélanges étalons et des échantillons d'eau de distribution, que les temps de migration des différentes espèces ioniques sont suffisamment stables pour procéder à leur identification sans ambiguïté. D'autre part la résolution inter-pic est excellente (chaque pic étant résolu à la ligne de base), ce qui dans un domaine de concentration raisonnable, permet de quantifier de manière simple les ions dosés.

Les temps d'analyse sont par ailleurs très courts (de trois à cinq minutes) par rapport à d'autres techniques similaires comme la chromatographie ionique.

Les réponses (surfaces des pics en fonction de la concentration) des ions sont assez différentes les uns des autres, ce qui oblige à utiliser des gammes étalons optimisées en terme de concentration. Cette dernière précaution permet de conserver une bonne résolution sur l'ensemble de l'électrophorégramme.

Dans le cas contraire, les pics pourraient co-migrer par effet de saturation et traînage dans le capillaire. Ceci est particulièrement vrai pour les couples de pics sodium / magnésium et chlorures /sulfates.

Pour les échantillons, on résoudra cet éventuel problème par une dilution adaptée, qui sera un compromis entre résolution des pics et détection des espèces minoritaires telles le potassium et les fluorures.

Dans notre cas on a appliqué une dilution d'un facteur quatre à tous les échantillons, tant pour le dosage des cations que pour celui des anions.

V-2 : Courbes d'étalonnage

Après avoir choisi les conditions d'analyse pour un type d'ions, il est nécessaire avant toute analyse des échantillons, de procéder à l'opération d'étalonnage.

Pour ce faire on analyse les mélanges étalons d'une certaine concentration de chaque ion à étudier.

On vérifie la linéarité de la courbe aire du pic = f (concentration) pour chaque espèce.

Cette opération nous permet de nous assurer de la fidélité de la méthode au cours du temps et du bon fonctionnement de l'appareillage. Elle sera effectuée après tout changement de conditions analytiques.

Sur chaque graphe on a indiqué les barres d'erreur à 2% en concentration, tolérance qui correspond à celle de la méthode.

Analyse des anions majeurs

Les analyses des mélanges étalon des anions précédemment préparés (voir IV-2-1) et celle de l'eau ultra pure nous ont permis de tracer les courbes donnant la variation de la concentration de chaque espèce en fonction de l'aire du pic correspondant, et de vérifier la linéarité de celles-ci pour chaque espèce à analyser.

Analyse des cations majeurs

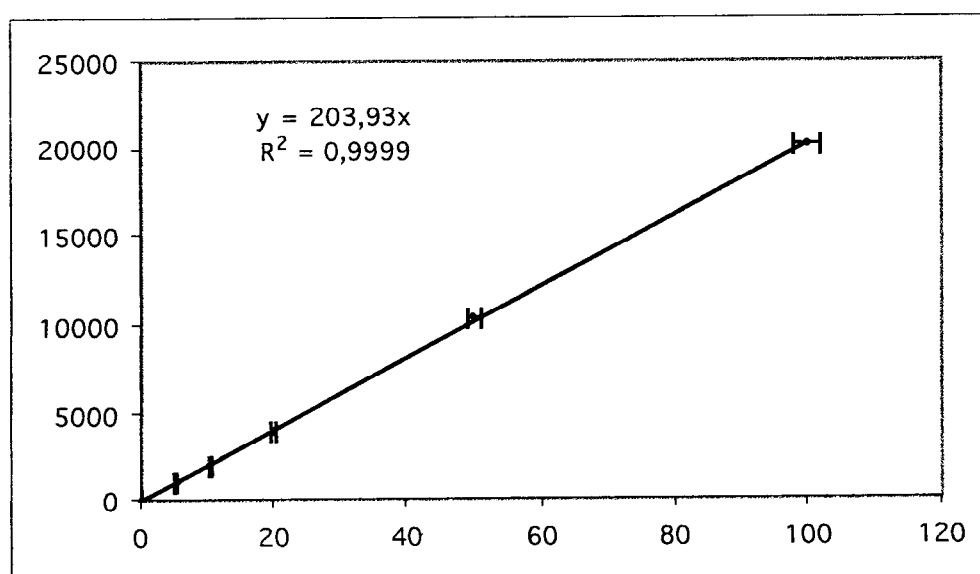
Les conditions analytiques choisies, nous avons procédé à l'analyse de l'eau ultra pure et des étalons cationiques pour vérifier la linéarité de la mesure.

Pour définir la gamme de concentration des étalons, on a analysé des échantillons d'eau identiques à ceux de notre étude pour avoir une idée de la composition des échantillons. La limitation est venue de la possibilité de détecter les points les plus bas de la gamme, de la séparation des pics pour les points les plus hauts, et enfin de la linéarité de la mesure.

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les courbes suivantes :

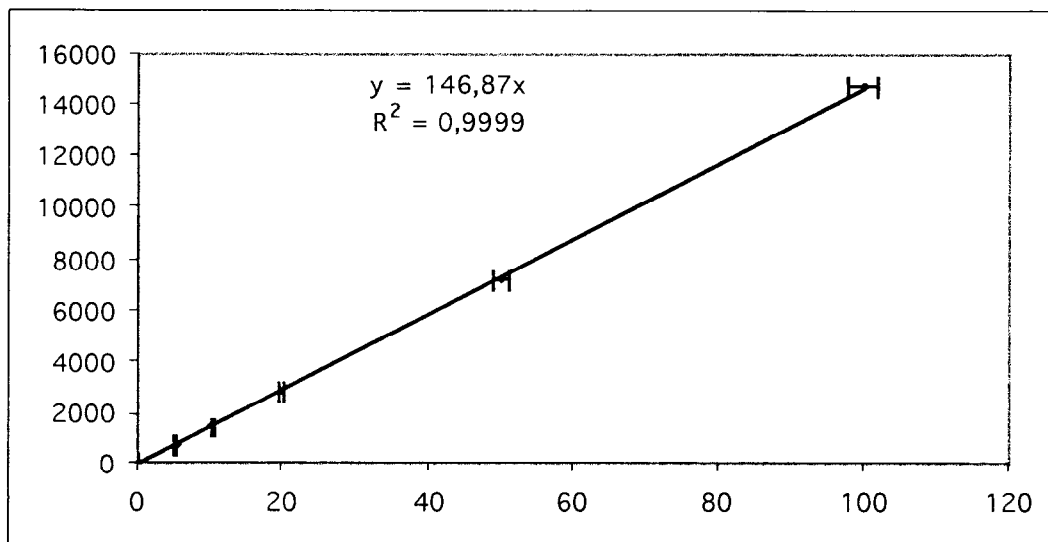
Chlorures

concentration	réponse	C calculée	erreur
0	0	0,00	
5	1021	5,01	0,1%
10	2033	9,97	-0,3%
20	4105	20,13	0,6%
50	10352	50,76	1,5%
100	20310	99,59	-0,4%



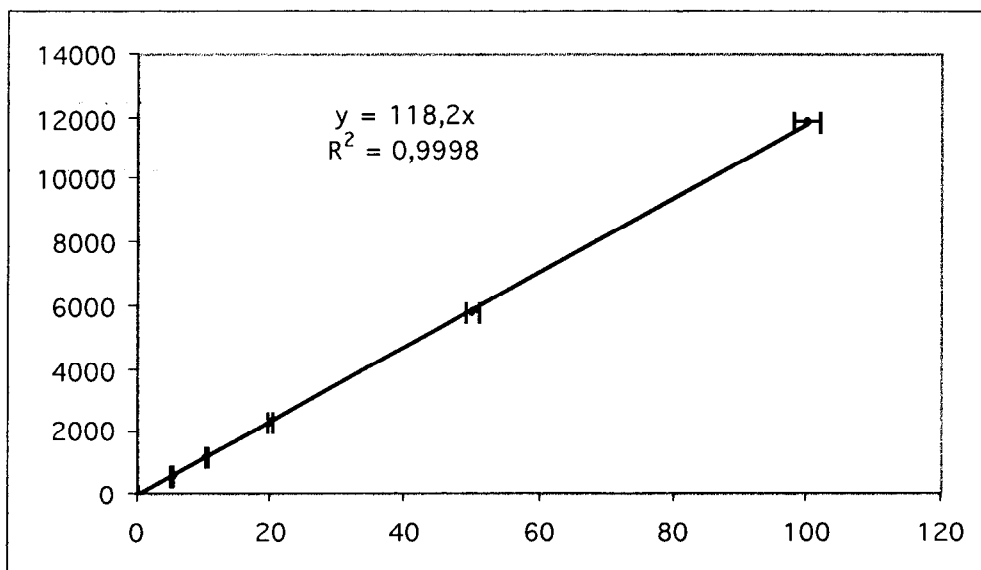
Sulfates

concentration	réponse	C calculée	erreur
0	0	0,00	
5	728	4,96	-0,9%
10	1457	9,92	-0,8%
20	2898	19,73	-1,3%
50	7253	49,38	-1,2%
100	14742	100,37	0,4%



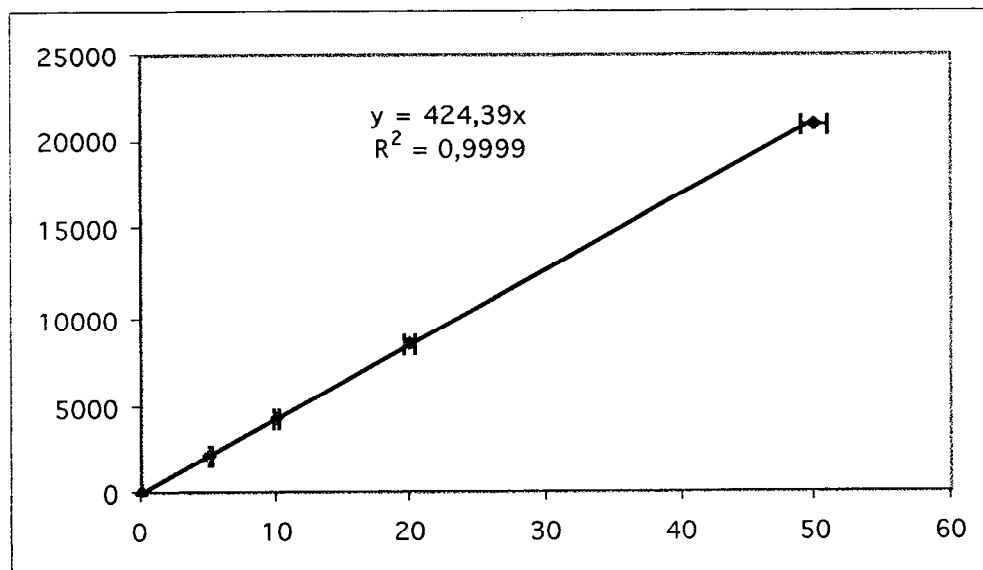
Nitrates

concentration	réponse	C calculée	erreur
0	0	0,00	
5	596	5,04	0,8%
10	1185	10,03	0,3%
20	2325	19,67	-1,6%
50	5801	49,08	-1,8%
100	11882	100,52	0,5%



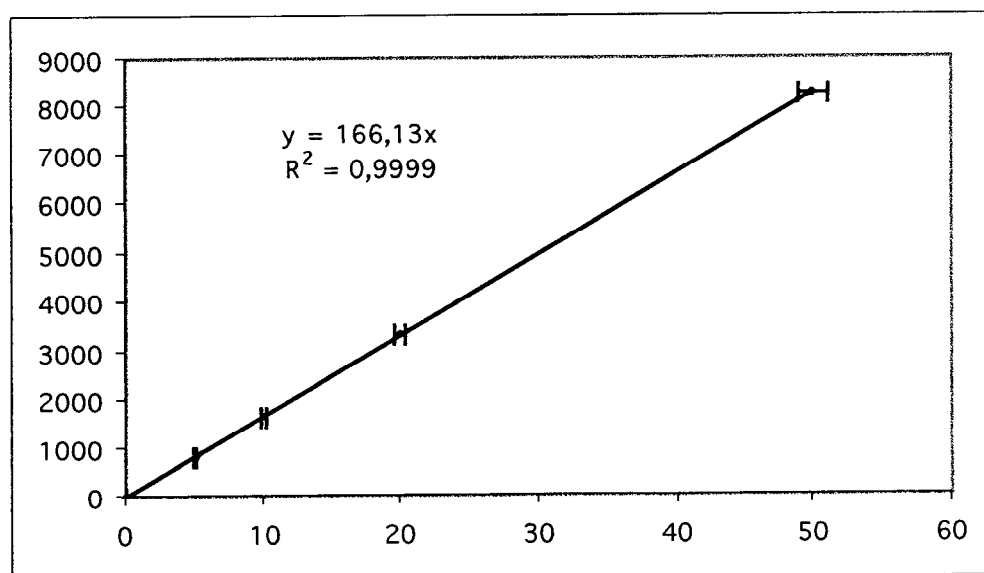
Fluorures

concentration	réponse	C calculée	erreur
0	0	0,00	
5	2132	5,02	0,5%
10	4299	10,13	1,3%
20	8621	20,31	1,6%
50	21154	49,85	-0,3%



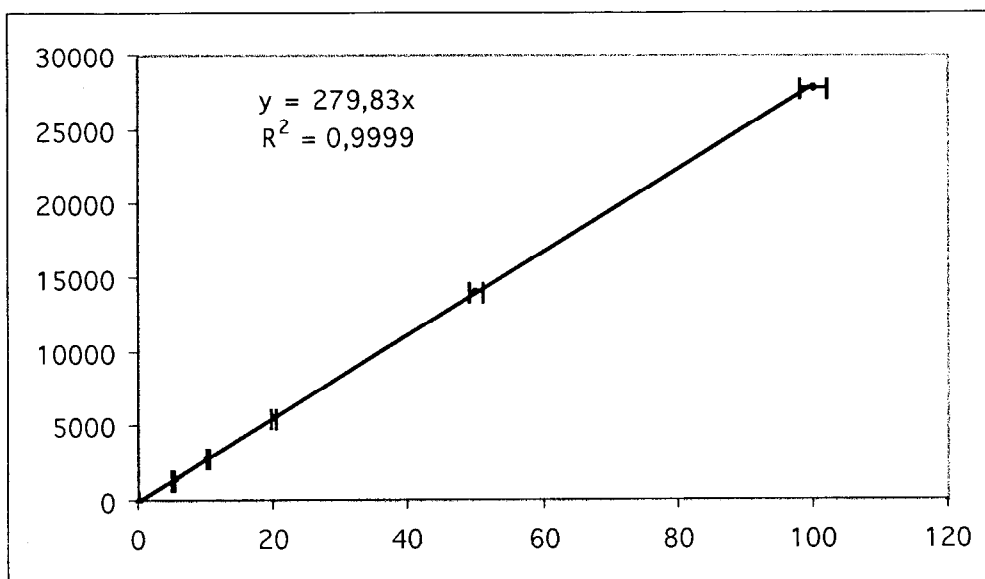
Phosphates

concentration	réponse	C calculée	erreur
0	0	0,00	
5	826	4,97	-0,6%
10	1680	10,11	1,1%
20	3368	20,27	1,4%
50	8285	49,87	-0,3%



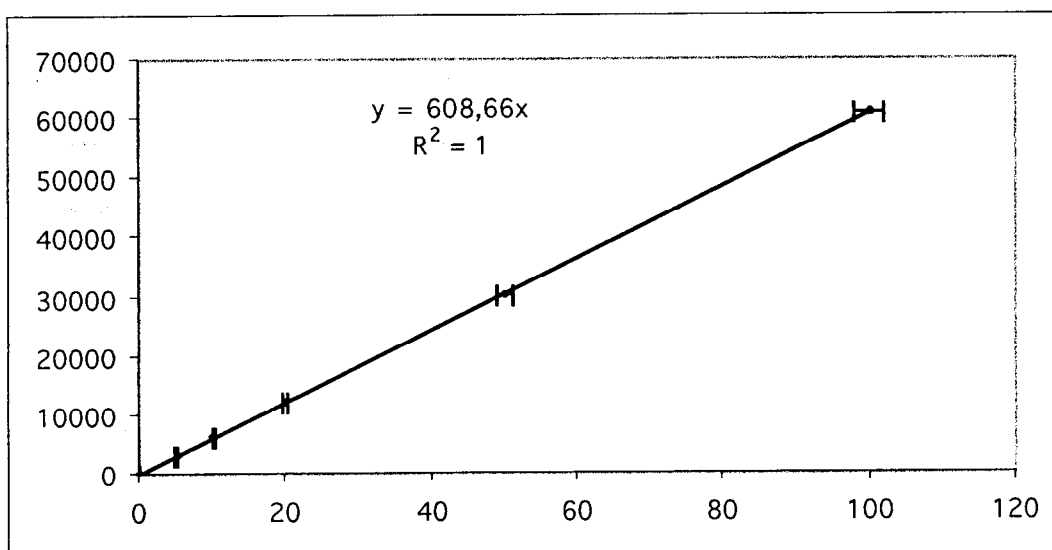
Potassium

concentration	réponse	C calculée	erreur
0	0	0,00	
5	1388	4,96	-0,8%
10	2816	10,06	0,6%
20	5640	20,16	0,8%
50	14155	50,58	1,2%
100	27892	99,67	-0,3%



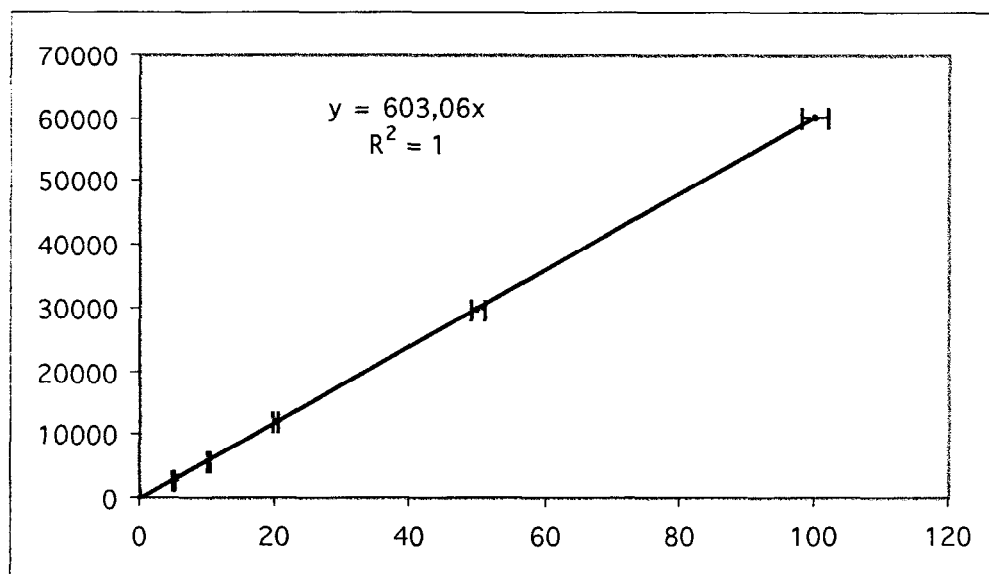
Calcium

concentration	réponse	C calculée	erreur
0	0	0,00	
5	3020	4,96	-0,8%
10	6160	10,12	1,2%
20	12261	20,14	0,7%
50	30127	49,50	-1,0%
100	60995	100,21	0,2%



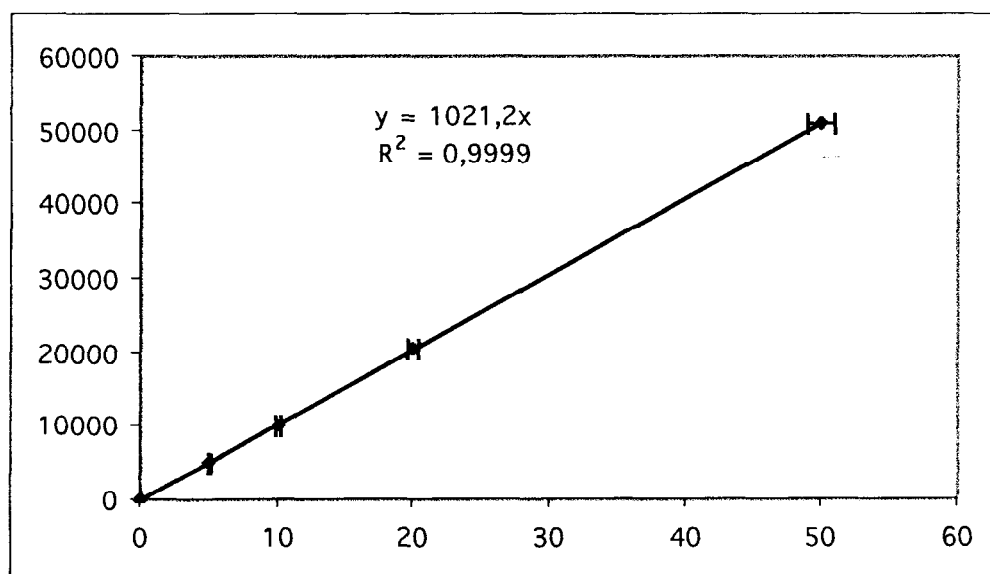
Sodium

concentration	réponse	C calculée	erreur
0	0	0,00	
5	2981	4,94	-1,1%
10	6014	9,97	-0,3%
20	12101	20,07	0,3%
50	29997	49,74	-0,5%
100	60380	100,12	0,1%



Magnésium

concentration	réponse	C calculée	erreur
0	0	0,00	
5	5155	5,05	1,0%
10	10102	9,89	-1,1%
20	20672	20,24	1,2%
50	50975	49,92	-0,2%



V-3 : Reproductibilité de mesure

Afin de procéder à l'évaluation de la reproductibilité des temps de migration et de la quantification des ions analysés, nous avons fait des mesures successives qui nous ont permis de vérifier que le coefficient de variation est inférieur ou égal à 2%.

Les tableaux ci- dessous ont été dressés consécutivement aux analyses successives des mélanges des cations de concentrations respectives 5 mg/ l et 20 mg/ l, et celles (anioniques) d'un échantillon d'eau.

Les résultats montrent que le détecteur possède une qualité particulière : il donne une réponse proportionnelle à la concentration instantanée pour un même ion ; qualité importante pour une technique séparative.

	Cl-	SO4--	NO3-	ClO3-	F-
Temps de migration (mn)	2,38	2,44	2,51	2,74	2,91
	2,38	2,44	2,51	2,74	2,92
	2,37	2,44	2,50	2,73	2,91
	2,36	2,42	2,49	2,72	2,89
moyenne	2,37	2,44	2,50	2,73	2,91

Tableau 5-1 : reproductibilité des temps de migration.

	Cl-	SO4--	NO3-	F-
quatre mesures en mg/l	152	24,1	18,1	0,2
	149	23,7	17,7	0,2
	150	23,8	18,0	0,2
	148	23,5	17,7	0,2
Moyenne	150	23,8	17,9	0,2
Ecart-type	1,5	0,2	0,2	0
CV%	1,0	0,8	1,1	0

Tableau 5-2 : reproductibilité de quantification des anions sur un échantillon d'eau.

Etalon à 5 mg/l de chaque espèce				
	K+	Ca++	Na+	Mg++
Dix mesures consécutives	5,00	5,05	5,16	5,06
	5,02	5,05	5,13	5,06
	4,81	4,94	5,19	5,07
	4,99	5,01	5,12	5,04
	4,72	4,93	5,11	5,06
	4,90	5,03	5,14	5,05
	4,87	5,03	5,09	5,11
	5,03	5,04	5,09	5,09
	4,92	5,04	5,04	5,15
	4,92	4,94	5,05	5,05
Moyenne	4,92	5,01	5,11	5,07
Ecart-type	0,10	0,05	0,05	0,03
CV%	2,0	1,0	1,0	0,6

Etalon à 20 mg/l de chaque espèce				
	K+	Ca++	Na+	Mg++
Dix mesures consécutives	19,44	20,42	20,17	20,12
	19,87	20,17	20,34	20,11
	19,64	20,37	20,32	20,09
	19,43	20,39	20,14	20,04
	19,52	20,14	20,40	20,16
	19,64	20,12	20,17	20,06
	19,50	20,14	20,14	20,06
	19,47	20,19	20,20	20,10
	19,55	20,29	20,31	20,17
	19,52	20,04	20,20	20,15
Moyenne	19,56	20,23	20,24	20,11
Ecart-type	0,13	0,13	0,09	0,04
CV%	0,7	0,6	0,4	0,2

Tableau 5-3 : reproductibilité de quantification des cations pour deux niveaux de concentration.

Le tableau 5-1 montre que les temps de migration sont suffisamment stables pour procéder à une identification des ions sur les électrophorégrammes avec une bonne certitude.

Le tableau 5-2 montre que la reproductibilité de mesure sur un échantillon d'eau est dans la norme établie par le constructeur, à savoir deux pour cent au maximum.

Le double tableau 5-3 démontre que l'on obtient une reproductibilité excellente des mesures sur les cations.

Conclusion des essais préalables :

La linéarité de mesure observée dans la méthode de l'électrophorèse capillaire ionique est associée à la bonne reproductibilité des temps de migration et de réponse des différentes espèces tant anioniques que cationiques.

Cela en fait une technique particulièrement efficace de dosage des ions minéraux dans des échantillons d'eaux naturelles.

Son homologation pour de nombreuses applications environnementales est en cours auprès de l'EPA (Agence de protection de l'environnement U.S.).

Chapitre VI : INTERPRETATION DES RESULTATS

VI-1 : Rappels bibliographiques de la potabilité de l'eau

L'eau potable est une eau qui peut servir à l'alimentation de l'homme. Les eaux potables sont des eaux naturelles qui contiennent en solution de petites quantités de sels et qui, d'autre part, sont exemptes de germes pathogènes.

La présence de substances organiques en petites quantités n'est pas dangereuse si celles-ci ne contiennent pas d'acide nitreux (sous forme de nitrites), ni d'ammoniaque ; par contre, la présence d'acide nitrique (sous la forme de nitrates) signifie que les substances organiques présentes à l'origine dans l'eau ont subi des transformations qui les ont rendues non dangereuses.

On est donc amené à faire une étude des caractères physico-chimiques de l'eau pour vérifier si les normes exigées pour une eau potable, sont respectées.

VI-1-1 : Limites d'admissibilité des anions

- La présence du **fluor** (sous forme de fluorure) est nécessaire, à des teneurs comprises entre 1 et 1,5 mg par litre. En excès, sa présence peut être nuisible.
- Les **nitrates** sont toujours présents en très petites quantités dans les eaux potables, car ils représentent le stade final du processus de minéralisation des substances organiques ; on peut les admettre jusqu'à une concentration de 50 mg par litre.
- La présence de l'**acide phosphorique** dans les eaux naturelles non minérales est l'indice d'une putréfaction très avancée.
- Les **sulfates** doivent être dans l'eau en petites quantités, mais on peut admettre une concentration de 250 mg par litre.
- Le chlore se trouve toujours en petites quantités dans les eaux potables, sous forme de **chlorure**. La limite admissible est de 250 mg par litre.
- Bien que la présence de **nitrites** dans une eau potable soit prohibée, car ils proviennent de la décomposition des substances organiques d'origine animale, on peut les trouver dans des eaux de bonne qualité mais à moins de 1,5 mg par litre.

VI-1-2 : Limites d'admissibilité des cations

- Le **calcium** est présent dans une eau potable en quantités comprises entre 30 et 50 mg par litre.
- Une eau potable doit contenir du **potassium** en très faibles quantités (de 10 à 12 mg par litre)
- La limite admissible du **magnésium** dans une eau potable est de 50 mg par litre.
- On trouve le **sodium** à des quantités inférieures à 175 mg par litre.
- L'**aluminium** est dans une eau potable en très faibles quantités ; elles sont comprises entre 0,05 et 0,2 mg par litre.
- L'**ammonium** est admissible à 0,5 mg par litre.

VI-1-3 : Paramètres physiques

- Le pH d'une eau potable est compris entre 6,5 et 9,5 unités pH
- La température maximale admissible est de 25°C
- Le titre hydrotimétrique (TH) total qui représente la concentration en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans l'eau, doit être compris entre 15 et 30 degrés hydrotimétriques français.

Paramètre	CMA/OMS	unité
Température	25	°C
PH	9,5	unité pH
Sulfates	250 / 400	mg/l
Magnésium	50	mg/l
Sodium	150 / 200	mg/l
Potassium	12	mg/l
nitrate	50 / 50	mg/l
nitrite	0,1 / 3	mg/l
ammonium	0,5	mg/l
phosphore	5	mg/l
fluor	1500 / 1500	µg/l

CMA : concentration maximale admissible - OMS : valeur guide OMS

VI-2 :Présentation des résultats

L'un des principaux critères permettant de savoir si une eau est potable est l'étude des caractères physico-chimiques de celle-ci.

C'est une étude qui intéresse particulièrement la détermination de la température, de la conductibilité électrique, du pH et de la composition chimique de l'eau.

Cette étude est réalisée non seulement pour s'assurer que la composition minérale de l'eau correspond avec ce qui est exigé pour une eau potable, mais aussi et surtout dans le but de rechercher les substances dont la présence peut révéler une pollution éventuelle.

Les résultats de notre étude sur la détermination de ces caractères, sont groupés dans les tableaux ci-après.

Ils nous ont permis de suivre l'évolution en fonction du temps, des concentrations en cations et anions dans les eaux des dix sites étudiés.

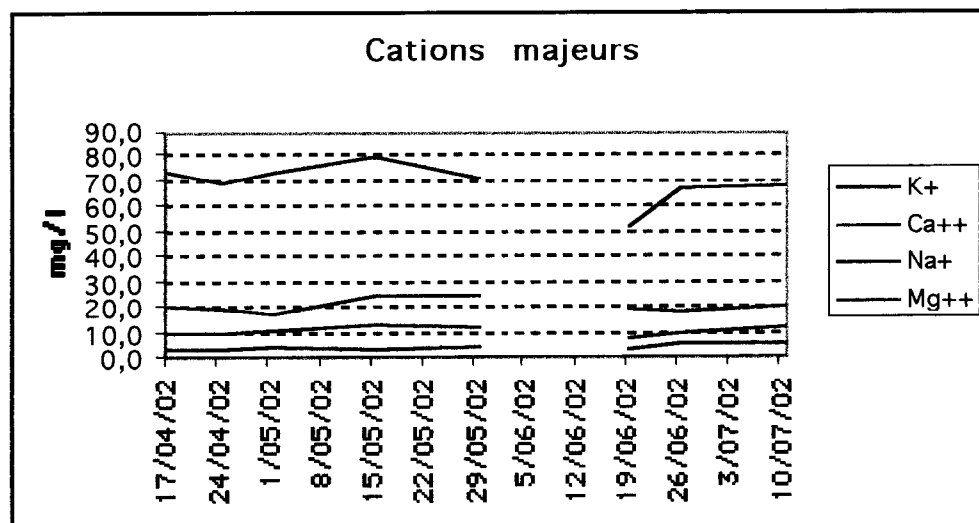
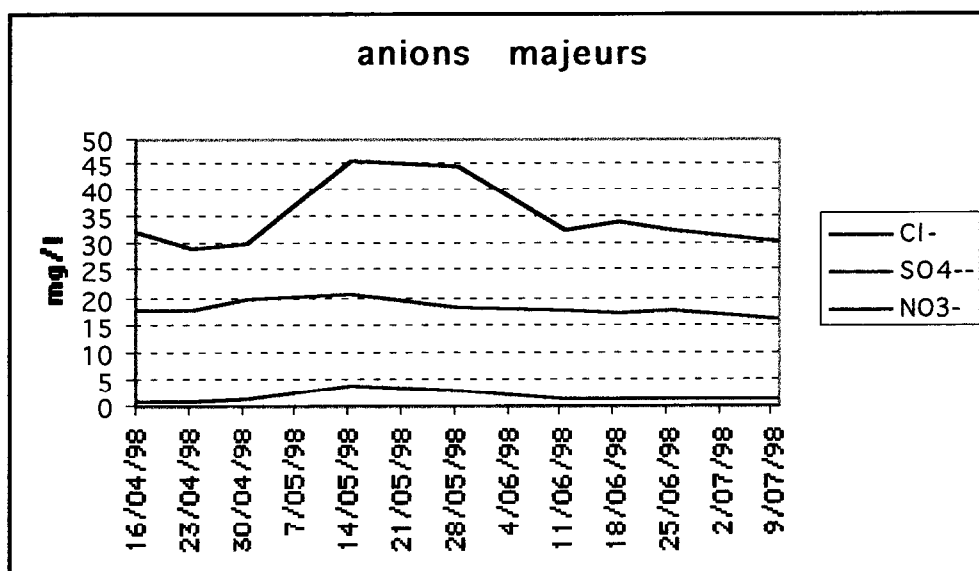
Nous avons observé de nettes variations de la composition chimique des eaux selon que l'on change de site ou que l'on évolue au cours du temps.

Les anions présents en faible quantité ou absents tels les fluorures et phosphates ne sont pas représentés sur les graphiques.

Les carbonates et hydrogénocarbonates ont été dosés par pH-métrie et servent à vérifier la balance ionique des échantillons.

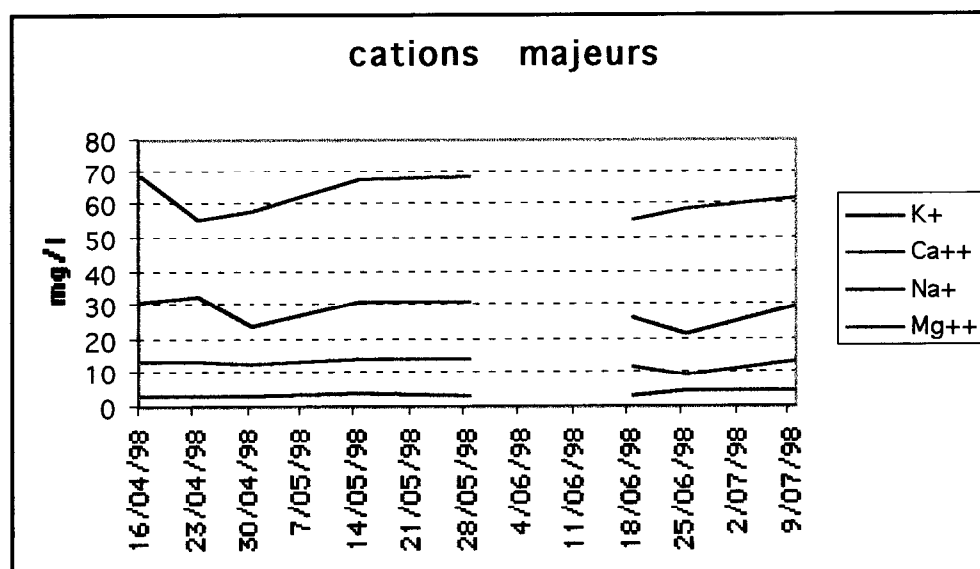
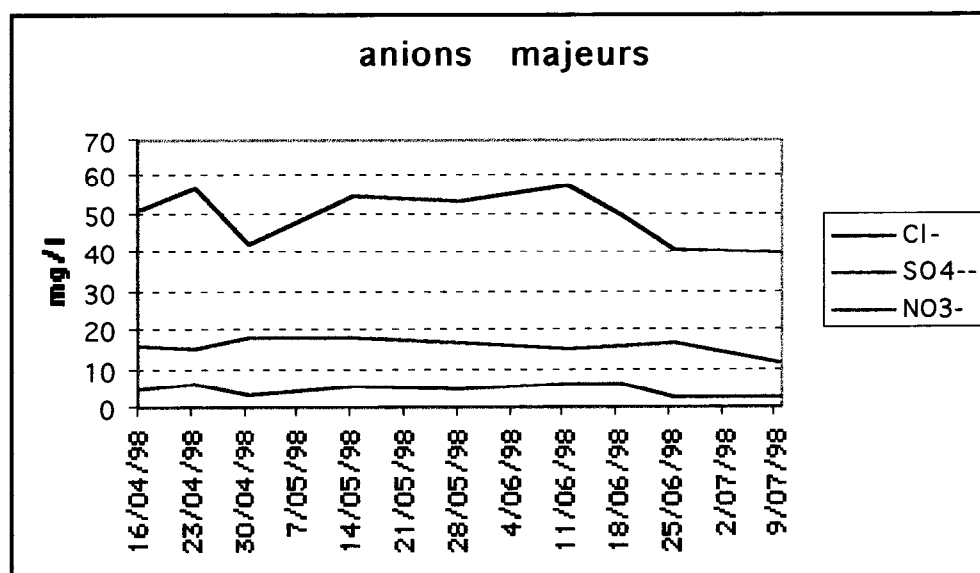
Site de Yoff

date	16/04/98	23/04/98	30/04/98	14/05/98	28/05/98	11/06/98	18/06/98	25/06/98	9/07/98
température	25,0	25,0	30,0	27,5	29,0	29,5	27,0	30,5	29,5
pH	7,04	7,00	7,19	6,91	7,06	7,08	6,94	6,94	6,89
conductivité (mSà20°C)	0,477	0,478	0,510	0,565	0,499	0,482	0,426	0,485	0,478
HCO3- (mg/l)	256,2	275,7	272,0	307,0	248,0	257,0	213,0	263,0	255,0
Cl- (mg/l)	32,3	29,4	30,2	45,4	44,5	32,7	34,1	32,6	30,8
SO4-- (mg/l)	18,0	17,7	19,8	20,9	18,4	17,7	17,2	17,8	16,2
NO3- (mg/l)	1,0	1,2	1,4	3,9	3,1	1,5	1,3	1,3	1,5
F- (mg/l)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
HPO4-- (mg/l)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,1
K+ (mg/l)	3,0	2,9	3,8	3,4	4,2		3,4	4,8	5,6
Ca++ (mg/l)	73,2	69,3	72,7	79,0	70,6		52	66,9	67,3
Na+ (mg/l)	20,2	18,9	16,7	23,9	24,2		18,8	17,9	20,4
Mg++ (mg/l)	9,8	10,0	10,4	12,8	11,5		7,8	9,3	11,5
SA/EC	11,6	12,0	11,3	12,1	11,6	11,5	11,4	11,6	11,3
SC/EC	11,4	10,8	10,4	10,8	11,3		9,7	10,3	11,2
CV%	0	2	2	3	1		4	3	0



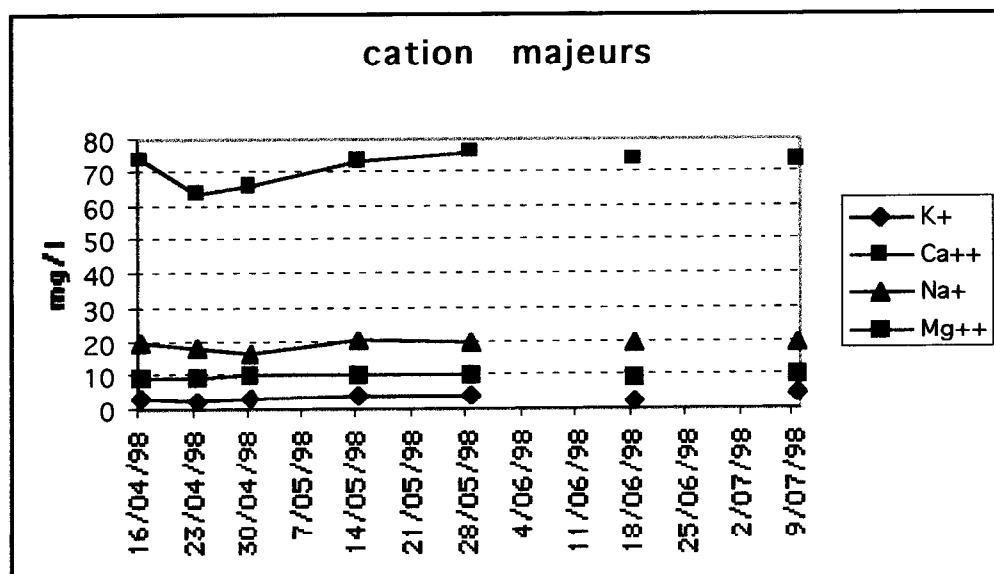
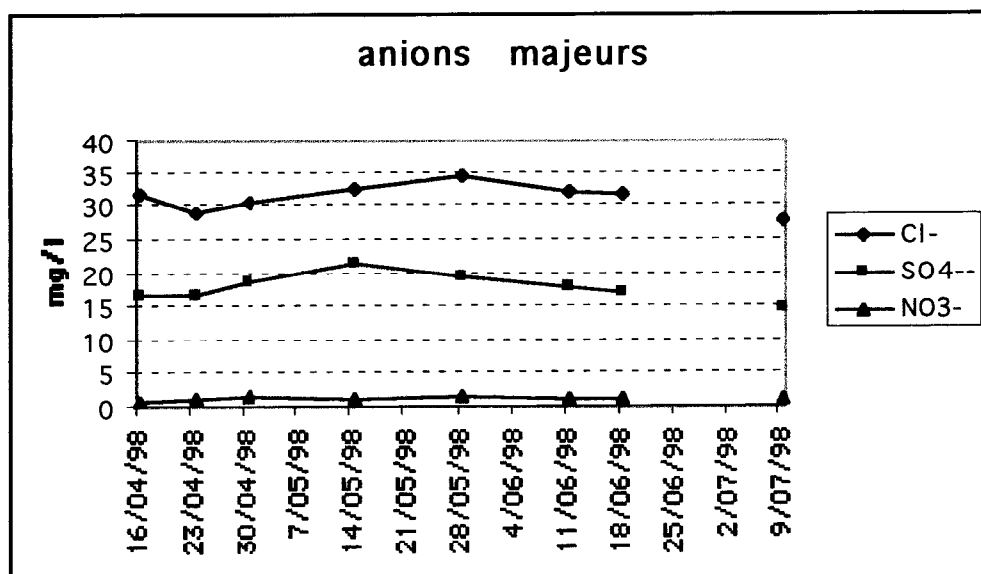
Site de Ngor

date	17/04/98	24/04/98	1/05/98	15/05/98	29/05/98	12/06/98	19/06/98	26/06/98	10/07/98
température	30,0	30,0	30,0	30,5	30,0	30,0	30,5	31,0	28,0
pH	6,98	6,98	7,25	6,97	7,04	6,99	6,96	6,99	6,97
conductivité (mSà20°C)	0,514	0,504	0,503	0,539	0,515	0,493	0,469	0,478	0,501
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	237,9	226,9	227,0	246,0	240,0	209,0	207,0	240,0	233,0
Cl ⁻ (mg/l)	51,4	56,5	42,4	54,7	53,3	57,7	50,2	40,8	40,3
SO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	16,1	15,5	18,0	18,0	16,5	15,5	16,1	16,8	12,0
NO ₃ ⁻ (mg/l)	4,7	6,2	3,2	5,4	4,9	5,9	5,9	2,8	3,1
F ⁻ (mg/l)	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1
HPO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	0,3	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K ⁺ (mg/l)	3,5	3,2	3,4	3,7	3,3	nd	3,1	4,7	4,6
Ca ⁺⁺ (mg/l)	67,8	55,5	57,7	67,2	68,3	nd	55,7	58,8	61,4
Na ⁺ (mg/l)	30,7	32,4	23,4	30,6	30,5	nd	26,5	21,2	29,5
Mg ⁺⁺ (mg/l)	13,5	13,3	12,4	14,1	14,2	nd	12,2	9,3	13,6
SA/EC	11,2	11,4	10,6	11,2	11,4	11,1	11,2	11,5	10,5
SC/EC	11,5	10,6	10,0	11,0	11,6	nd	10,7	9,9	11,2
CV%	1	2	1	0	1	nd	1	3	1



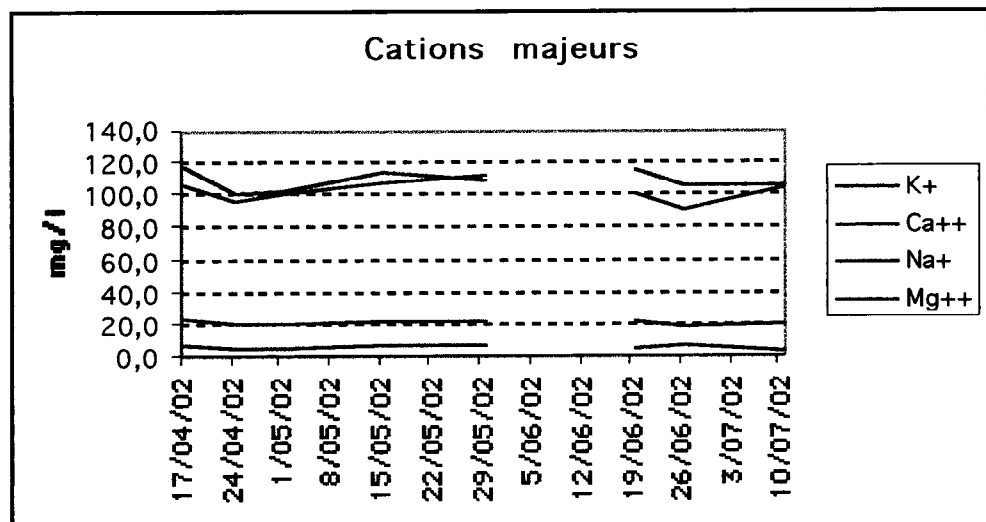
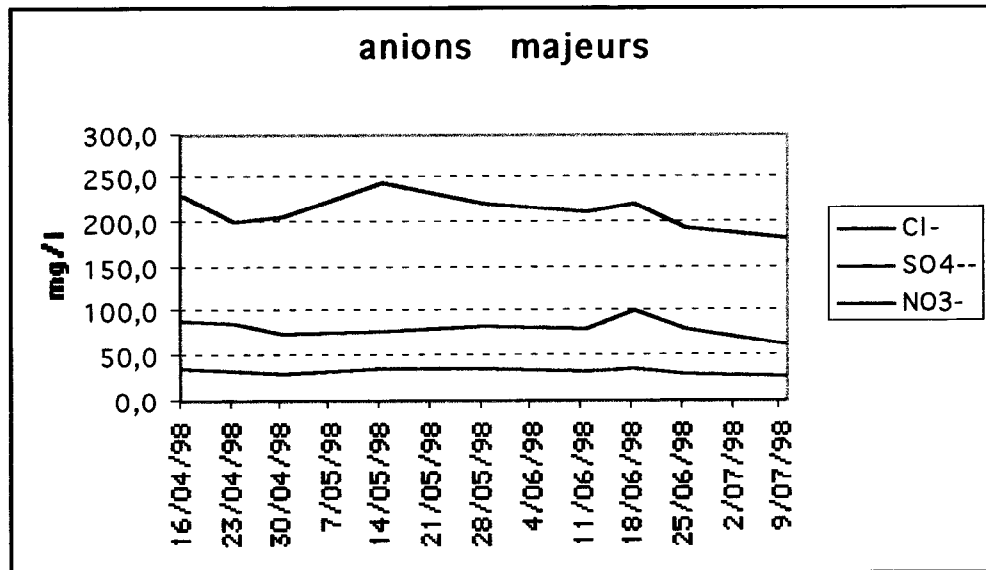
Site de Pikine

date	17/04/98	24/04/98	1/05/98	15/05/98	29/05/98	12/06/98	19/06/98	26/06/98	10/07/98
température	29,0	30,5	30,0	31,0	30,0	29,0	30,5		29,5
pH	6,95	7,00	7,16	6,92	6,98	7,00	6,99		6,98
conductivité (mSà20°C)	0,468	0,470	0,464	0,458	0,475	0,482	0,481		0,482
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	250,1	266,0	258,0	251,0	258,0	257,0	260,0		269,0
Cl ⁻ (mg/l)	31,7	28,8	30,6	32,6	34,5	32,1	31,5		27,9
SO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	16,8	16,8	18,6	21,4	19,3	18,0	17,1		14,8
NO ₃ ⁻ (mg/l)	0,9	1,2	1,4	1,1	1,5	1,1	1,3		1,1
F ⁻ (mg/l)	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		0,1
HPO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	0,4	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
K ⁺ (mg/l)	3,3	2,6	3,0	4,2	3,6	nd	2,1		4,5
Ca ⁺⁺ (mg/l)	73,7	63,4	66,0	73,1	76,0	nd	73,7		72,9
Na ⁺ (mg/l)	20,0	18,2	16,2	20,6	20,0	nd	19,8		19,6
Mg ⁺⁺ (mg/l)	9,8	9,2	10,0	10,5	10,3	nd	9,3		10
SA/EC	11,5	11,8	11,9	12,0	11,8	11,4	11,5		11,5
SC/EC	11,6	10,2	10,6	12,1	11,8	nd	11,2		11,3
CV%	0	4	3	0	0	nd	1		0



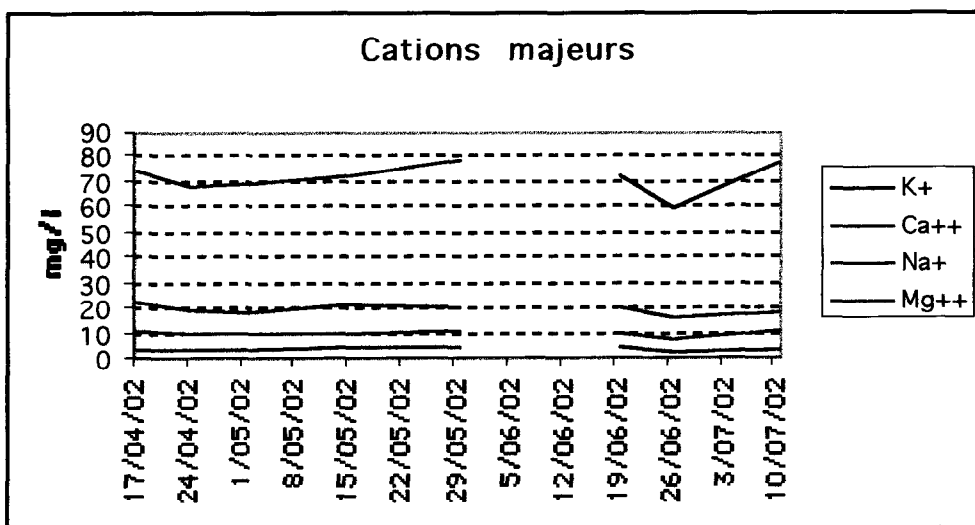
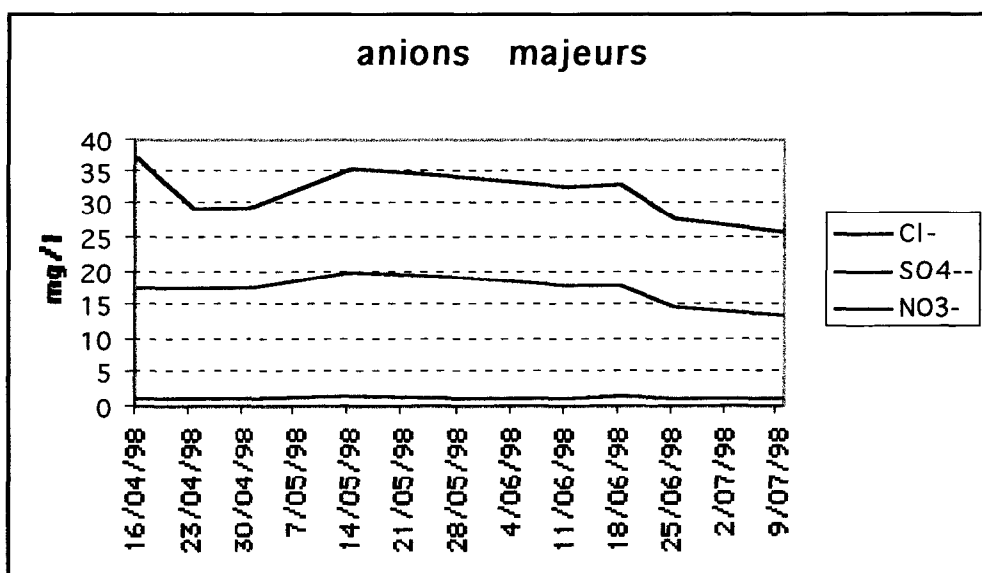
Site de Thiaroye

date	17/04/98	24/04/98	1/05/98	15/05/98	29/05/98	12/06/98	19/06/98	26/06/98	10/07/98
température	29,0	29,5	28,5	27,0	29,5	28,0	30,5	31,5	30,0
pH	6,84	7,00	7,24	6,96	7,09	7,13	7,00	7,08	7,14
conductivité (mSà20°C)	1,157	1,108	1,110	1,156	1,076	1,103	1,136	1,125	1,115
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	231,8	248,9	261,0	266,0	251,0	245,0	243,0	241,0	257,0
Cl ⁻ (mg/l)	227,5	199,2	205,8	242,8	220,6	212,1	218,7	193,9	180,4
SO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	34,5	32,6	30,9	35,5	34,5	32,9	35,3	30,0	27,0
NO ₃ ⁻ (mg/l)	88,4	86,5	75,6	77,0	83,3	81,3	101,6	79,3	62,1
F ⁻ (mg/l)	<0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HPO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K ⁺ (mg/l)	6,2	5,3	5,0	6,5	6,6	nd	5,6	6,3	3,3
Ca ⁺⁺ (mg/l)	106,0	95,2	101,0	107,3	111,3	nd	100,9	91	103,9
Na ⁺ (mg/l)	117,2	100,7	101,9	114,3	109,1	nd	114,5	105,7	105,4
Mg ⁺⁺ (mg/l)	22,5	20,4	19,7	21,3	21,3	nd	21,8	18,5	19,8
SA/EC	10,7	10,6	10,8	11,4	11,5	10,9	11,0	10,1	9,7
SC/EC	10,7	9,9	10,1	10,6	11,4	nd	10,5	9,6	10,3
CV%	0	2	1	2	0	nd	1	1	1



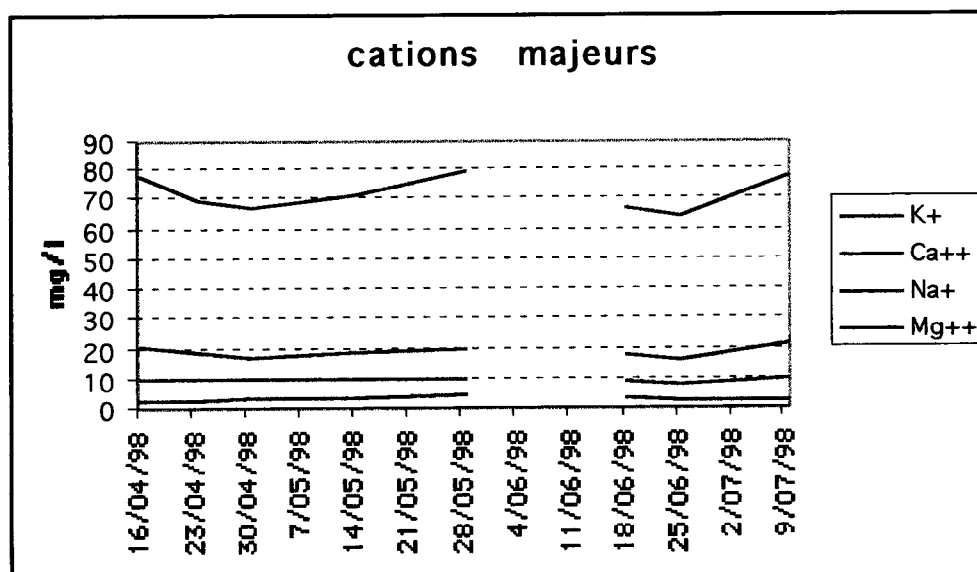
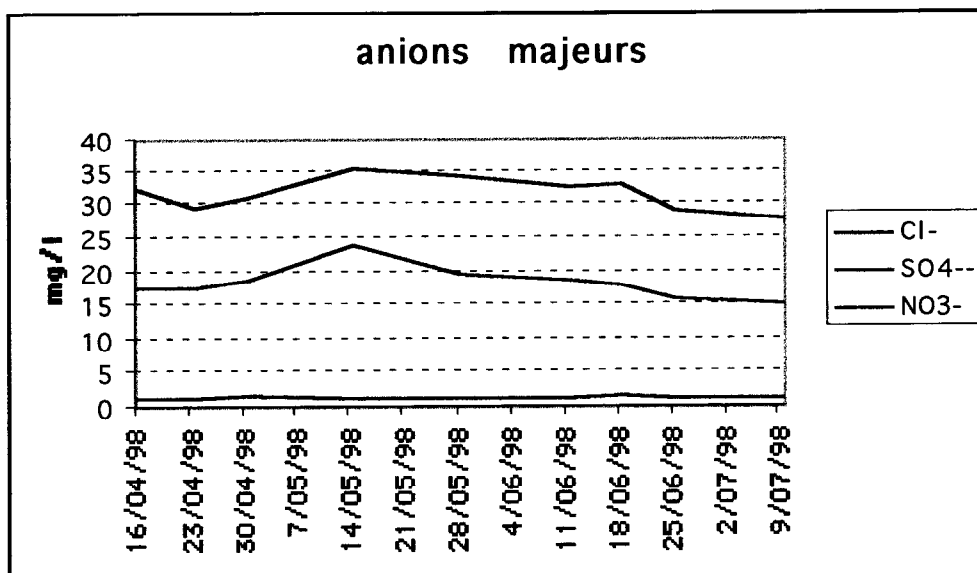
Site de Grand Mbao

date	17/04/98	24/04/98	1/05/98	15/05/98	29/05/98	12/06/98	19/06/98	26/06/98	10/07/98
température	30,0	30,5	30,5	31,0	31,0	31,0	31,5	32,0	31,5
pH	6,89	7,07	7,28	6,87	7,10	7,07	7,01	6,93	6,97
conductivité (mSà20°C)	0,470	0,467	0,465	0,483	0,478	0,478	0,484	0,479	0,484
HCO3- (mg/l)	250,1	264,7	252,0	259,0	254,0	260,0	260,0	257,0	265,0
Cl- (mg/l)	36,7	29,5	29,3	35,3	34,2	32,5	32,7	27,8	25,8
SO4-- (mg/l)	17,4	17,3	17,4	20,0	19,0	17,7	17,9	14,7	13,3
NO3- (mg/l)	1,3	1,2	1,3	1,6	1,2	1,2	1,7	1,1	1,1
F- (mg/l)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
HPO4-- (mg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K+ (mg/l)	2,7	2,9	3,0	4,2	4,0	nd	4,6	2,6	2,9
Ca++ (mg/l)	73,6	67,7	68,4	72,0	78,8	nd	71,6	59,4	77,4
Na+ (mg/l)	22,1	18,7	18,2	21,0	20,1	nd	19,9	16,2	18,2
Mg++ (mg/l)	10,1	9,4	10,0	10,0	10,1	nd	9,5	7,5	10,3
SA/EC	11,8	11,9	11,5	11,8	11,6	11,7	11,6	11,1	11,1
SC/EC	11,8	10,8	11,0	11,3	12,0	nd	11,0	9,1	11,5
CV%	0	2	1	1	1	nd	1	5	1



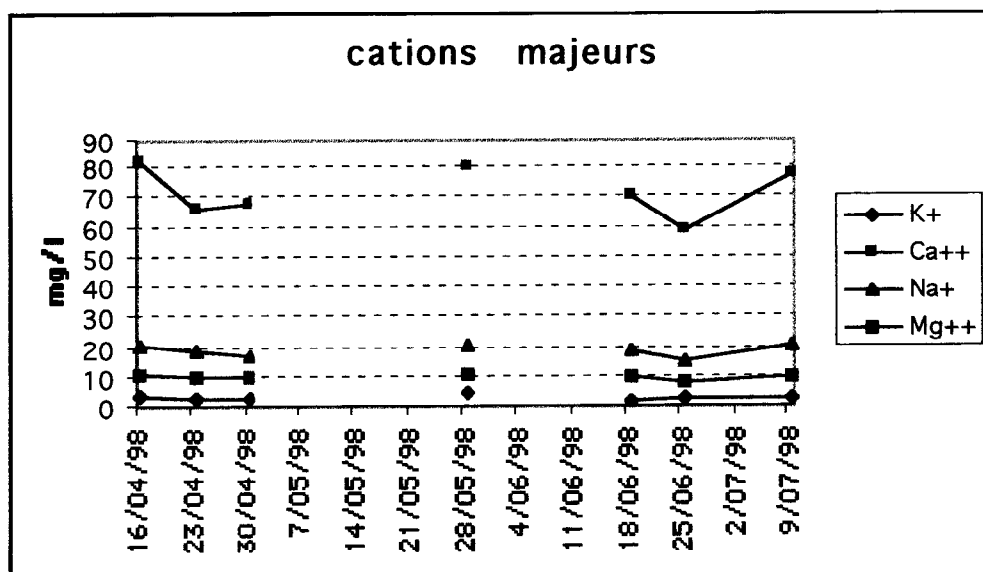
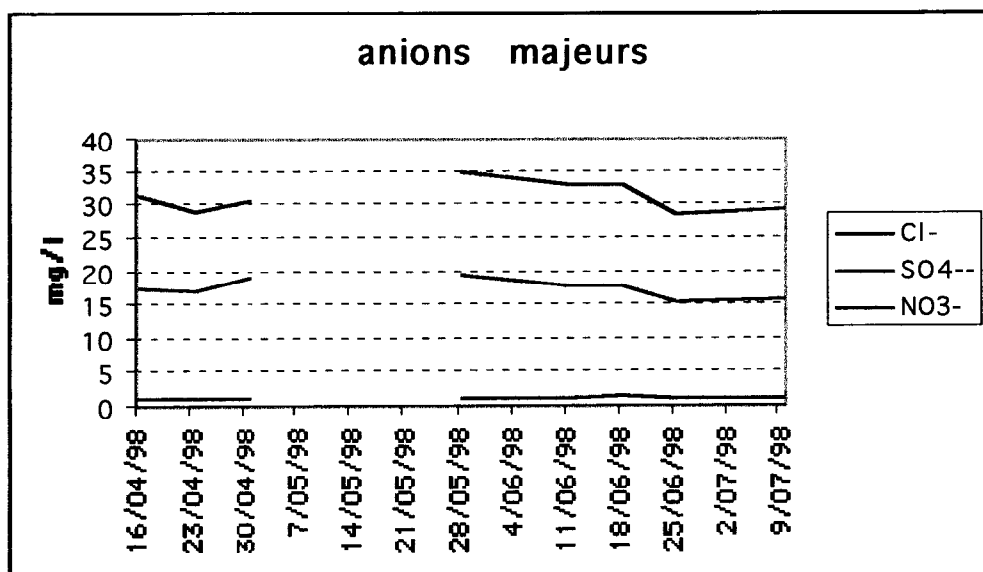
Site de Rufisque

date	17/04/98	24/04/98	1/05/98	15/05/98	29/05/98	12/06/98	19/06/98	26/06/98	10/07/98
température	30,0	30,0	30,0	30,5	31,0	31,0	31,0	32,0	30,5
pH	7,00	7,03	7,13	6,86	6,97	6,97	6,91	6,93	6,93
conductivité (mSà20°C)	0,474	0,470	0,466	0,486	0,480	0,481	0,486	0,480	0,484
HCO3- (mg/l)	256,2	264,7	259,0	263,0	261,0	261,0	264,0	259,0	265,0
Cl- (mg/l)	31,9	29,4	30,8	35,1	33,9	32,5	32,9	28,9	27,9
SO4-- (mg/l)	17,3	17,4	18,7	23,7	19,4	18,5	17,9	15,7	15,2
NO3- (mg/l)	1,1	1,0	1,5	1,0	1,3	1,2	1,5	1,1	1,3
F- (mg/l)	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
HPO4-- (mg/l)	0,3	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K+ (mg/l)	3,1	2,7	3,9	3,7	4,3	nd	4	2,5	2,5
Ca++ (mg/l)	77,2	69,3	66,8	71,3	79,0	nd	67	64,3	77,3
Na+ (mg/l)	20,3	18,7	16,6	18,3	19,8	nd	17,9	16,2	21,7
Mg++ (mg/l)	10,0	9,5	9,8	9,6	9,9	nd	9	8,4	10
SA/EC	11,6	11,8	11,9	12,0	11,8	11,7	11,7	11,3	11,3
SC/EC	11,9	10,9	10,7	10,8	11,9	nd	10,2	9,7	11,8
CV%	1	2	3	2	0	nd	3	3	1



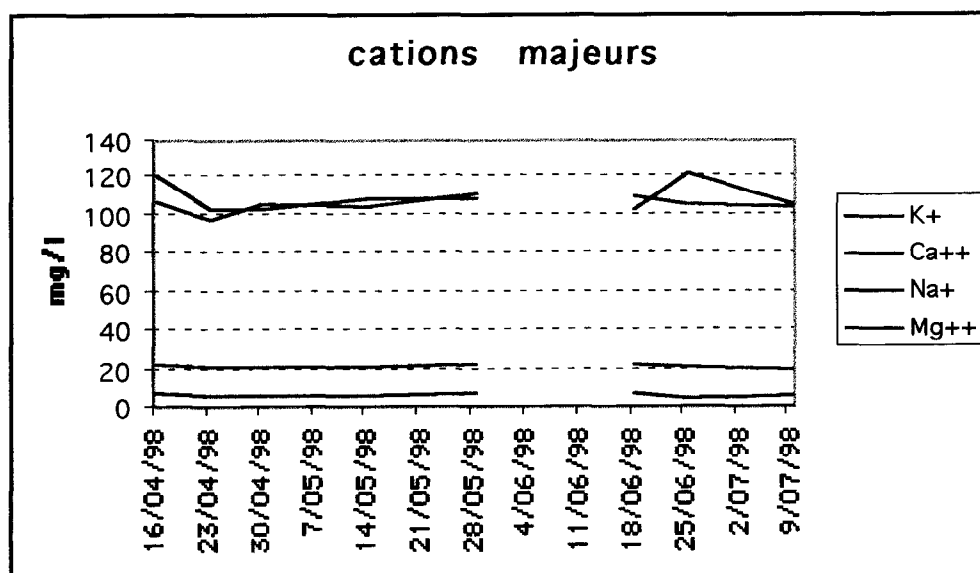
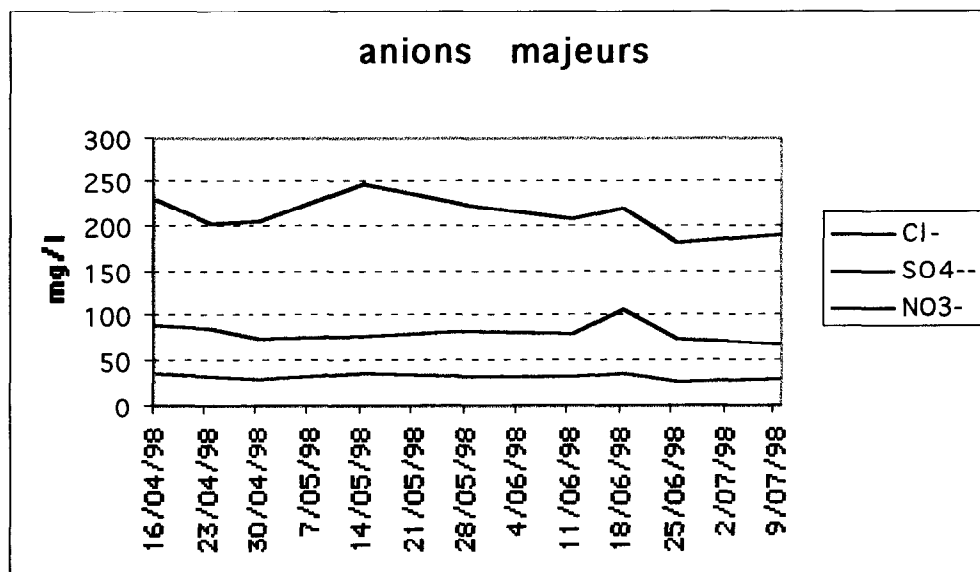
Site de Keur Massar

date	17/04/98	24/04/98	1/05/98	29/05/98	12/06/98	19/06/98	26/06/98	10/07/98
température	30,5	30,5	30,0	31,0	31,0	31,0	33,0	32,0
pH	6,96	7,02	7,14	6,98	6,98	6,96	6,93	6,95
conductivité (mSà20°C)	0,488	0,471	0,467	0,481	0,479	0,483	0,482	0,486
HCO3- (mg/l)	268,4	259,9	259,0	259,0	258,0	255,0	253,0	265,0
Cl- (mg/l)	31,4	28,8	30,6	34,9	33,0	33,0	28,4	29,4
SO4-- (mg/l)	17,4	17,1	19,0	19,6	18,0	17,7	15,3	15,8
NO3- (mg/l)	1,3	1,2	1,1	1,1	1,1	1,6	1,0	1,3
F- (mg/l)	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,1
HPO4-- (mg/l)	0,5	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1
K+ (mg/l)	3,4	2,9	2,5	4,6	nd	2,2	2,5	2,5
Ca++ (mg/l)	81,6	65,6	67,9	80,4	nd	70,2	59	77,8
Na+ (mg/l)	20,2	18,7	16,7	20,2	nd	18,6	15,5	20,6
Mg++ (mg/l)	10,3	9,4	9,7	10,8	nd	9,5	8,1	9,5
SA/EC	11,7	11,6	11,8	11,8	11,6	11,4	11,0	11,4
SC/EC	12,1	10,5	10,7	12,3	nd	10,7	9,0	11,6
CV%	1	2	2	1	nd	2	4	0



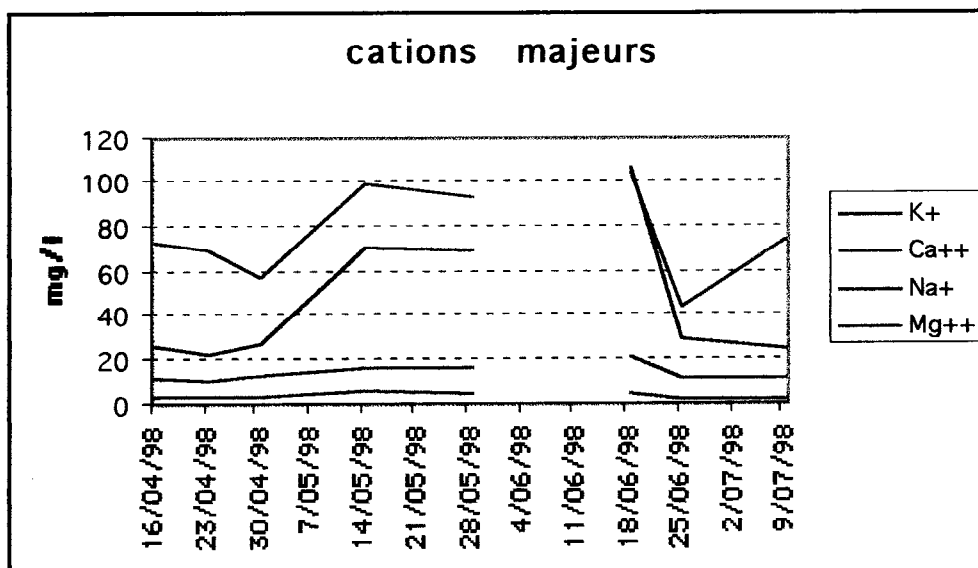
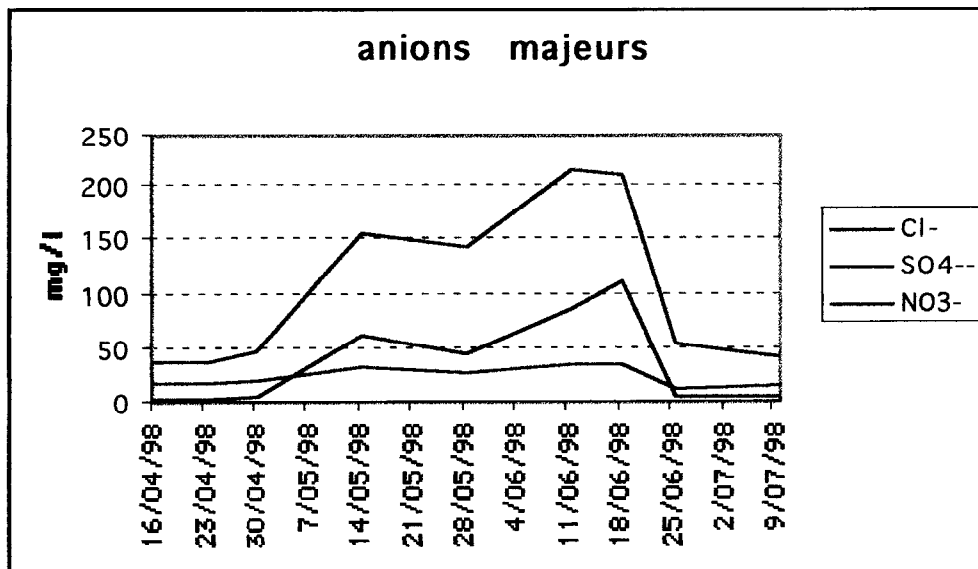
Site de Malika

date	17/04/98	24/04/98	1/05/98	15/05/98	29/05/98	12/06/98	19/06/98	26/06/98	10/07/98
température	30,0	30,0	31,0	31,0	31,5	33,0	31,0	36,0	32,0
pH	6,95	6,94	7,09	6,94	7,04	7,01	7,01	6,96	7,10
conductivité (mSà20°C)	1,164	1,108	1,106	1,163	1,080	1,096	1,141	1,133	1,118
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	225,7	251,3	260,0	264,0	239,0	244,0	239,0	240,0	252,0
Cl ⁻ (mg/l)	228,2	201,4	205,3	248,0	222,5	209,0	221,0	180,1	191,1
SO ₄ ⁻ (mg/l)	35,5	32,7	30,4	37,0	33,3	32,6	36,1	27,7	29,3
NO ₃ ⁻ (mg/l)	87,8	86,3	74,5	77,7	81,9	79,5	107,1	73,2	67,0
F ⁻ (mg/l)	<0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
HPO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K ⁺ (mg/l)	6,6	5,9	5,6	6,1	6,9	nd	6,3	4,6	5
Ca ⁺⁺ (mg/l)	106,2	96,5	106,0	103,4	110,4	nd	102,5	121,5	104,8
Na ⁺ (mg/l)	120,3	102,8	102,7	108,1	107,7	nd	108,9	105,8	103,3
Mg ⁺⁺ (mg/l)	22,5	20,9	20,9	20,1	21,5	nd	22,1	20,3	19,9
SA/EC	10,6	10,7	10,7	11,5	11,3	10,8	11,1	9,5	10,0
SC/EC	10,8	10,1	10,5	10,0	11,2	nd	10,4	11,0	10,3
CV%	1	1	1	3	0	nd	1	3	1



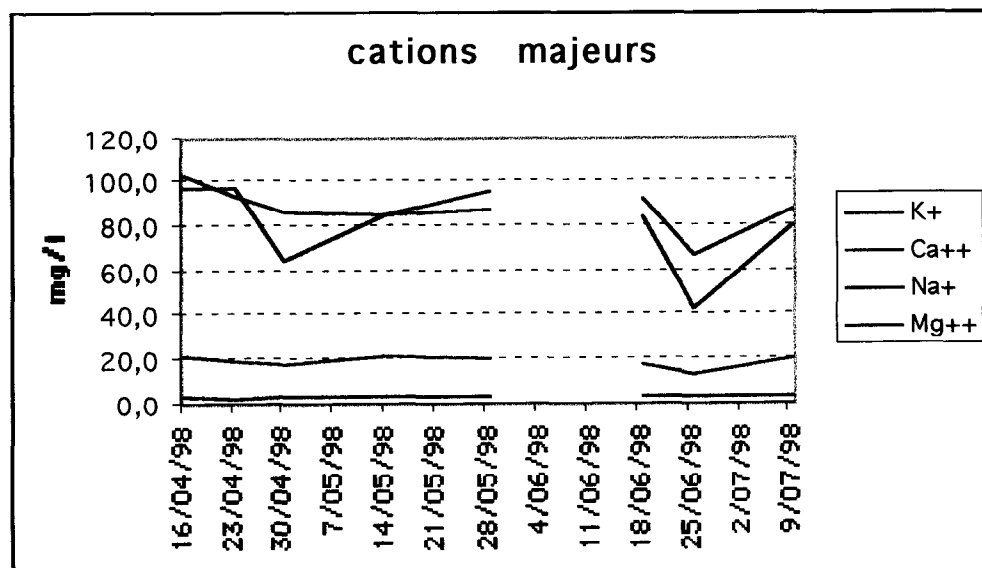
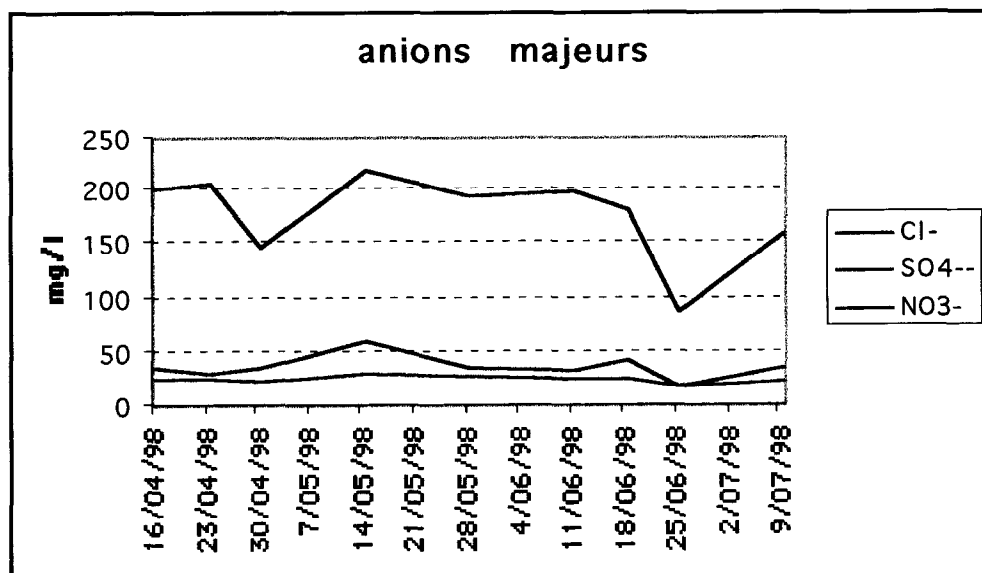
Site du quartier de Médina

date	17/04/98	24/04/98	1/05/98	15/05/98	29/05/98	12/06/98	19/06/98	26/06/98	10/07/98
température	30,0	30,0	30,0	30,0	30,5	31,0	31,0	31,5	32,0
pH	6,95	7,02	7,14	7,08	7,18	7,12	7,09	7,01	7,04
conductivité (mSà20°C)	0,486	0,512	0,486	0,901	0,809	1,115	1,106	0,533	0,541
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	250,1	290,3	240,0	289,0	246,0	233,0	234,0	225,0	267,0
Cl ⁻ (mg/l)	38,2	38,3	46,1	155,3	143,7	215,1	209,2	54,1	41,9
SO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	16,7	17,5	19,2	31,8	26,6	33,7	34,5	12,7	15,9
NO ₃ ⁻ (mg/l)	2,5	2,7	4,8	62,4	44,3	86,5	111,9	5,9	3,9
F ⁻ (mg/l)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
HPO ₄ ⁻⁻ (mg/l)	0,4	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K ⁺ (mg/l)	3,8	3,7	3,3	5,6	5,1	nd	4,3	2,6	2,8
Ca ⁺⁺ (mg/l)	72,6	68,6	57,3	98,6	92,4	nd	102,8	44,4	73,3
Na ⁺ (mg/l)	26,3	22,8	26,8	70,0	68,9	nd	106	29,8	24,8
Mg ⁺⁺ (mg/l)	12,1	11,1	13,0	17,2	16,5	nd	21,1	11,7	11,7
SA/EC	11,5	12,2	11,8	12,0	11,6	10,8	11,1	10,5	11,0
SC/EC	12,1	10,6	10,7	10,6	11,3	nd	10,5	8,5	10,7
CV%	1	3	2	3	1	nd	1	4	1



Site de Hann

date	17/04/98	24/04/98	1/05/98	15/05/98	29/05/98	12/06/98	19/06/98	26/06/98	10/07/98
température	30,0	30,0	30,0	29,5	30,5	30,0	30,5	31,0	31,0
pH	7,02	7,00	7,04	6,84	6,96	7,01	6,92	6,92	7,00
conductivité (mSà20°C)	0,983	1,042	0,832	0,966	0,907	0,981	0,937	0,684	0,923
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	244,0	245,2	244,0	217,0	234,0	244,0	234,0	233,0	225,0
Cl ⁻ (mg/l)	199,4	205,0	145,1	217,0	193,5	197,7	180,9	87,2	158,4
SO ₄ ⁻ (mg/l)	25,3	25,5	21,7	28,8	26,8	25,3	24,9	17,6	21,2
NO ₃ ⁻ (mg/l)	34,7	29,3	34,2	58,7	35,8	33,4	43,1	18,1	35,3
F ⁻ (mg/l)	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
HPO ₄ ⁻ (mg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K ⁺ (mg/l)	3,0	2,4	3,0	3,9	3,5	nd	3,7	3,4	3,4
Ca ⁺⁺ (mg/l)	101,9	92,9	85,4	84,1	95,3	nd	91,8	66	87,1
Na ⁺ (mg/l)	96,2	95,7	64,0	84,6	86,4	nd	83,2	43,2	80
Mg ⁺⁺ (mg/l)	21,3	19,6	18,2	21,9	20,1	nd	18,4	13,4	20,3
SA/EC	10,9	10,4	10,9	11,6	11,5	10,8	10,8	10,1	9,9
SC/EC	11,3	10,1	10,4	10,1	11,3	nd	10,5	9,3	10,4
CV%	1	1	1	3	0	nd	1	2	1



Les résultats des essais de reproductibilité ci-dessus nous ont permis de conclure de la fiabilité et de la précision de la méthode utilisée. Les analyses faites par la suite peuvent donc être considérées fiables et les quantités trouvées sensiblement correctes.

Ceci peut se confirmer si l'on se réfère à la balance ionique qui s'établit après toute analyse. En effet, à l'issue de toutes les analyses effectuées, le rapport de la somme des équivalents d'anions (SA) par la conductibilité électrique et celui de la somme des équivalents de cations (SC) par la conductibilité électrique restent voisins de 10. L'erreur relative étant dans tous les cas inférieure à 5 %.

De même, en traçant les courbes de variation des ions en fonction du temps, on remarque que les anions et les cations varient de la même façon pour un même site. Cette variation est en bonne corrélation avec celle de la conductibilité électrique qui dépend des espèces chargées.

On le voit clairement avec le site de Médina qui en l'espace d'une semaine (du 18/06/98 au 25/06/98), subit une variation de la conductibilité de 1,106 mS à 0,533 mS en même temps que les quantités, tels les nitrates (de 111,9 à 5,9 ppm), le calcium (de 102,8 à 44,4 ppm), les chlorures (de 209,2 à 54,1 ppm) et le sodium (de 106 à 29,8 ppm).

C'est donc avec assurance que nous pouvons considérer que la composition chimique ainsi déterminée par la méthode d'électrophorèse capillaire ionique correspond bien à la composition exacte de nos échantillons, et interpréter les résultats comme tels.

Les résultats montrent que les eaux de distribution des différents sites considérés par notre étude contiennent des quantités d'anions acceptables pour une eau potable, à l'exception de quelques sites où les nitrates et les chlorures sont en grandes quantités. Cette présence des nitrates à plus de 50 mg/l est très dangereuse pour l'alimentation et en particulier pour les nourrissons et les femmes enceintes.

En ce qui concerne les cations, ils sont présents dans nos échantillons à des quantités admissibles par les normes internationales. Toutefois, le calcium se présente toujours en excès dans ces eaux par rapport à la norme établie par l'OMS. On peut conclure à une légère dureté de ces eaux et en particulier celles des sites de Thiaroye et de Médina qui contiennent en plus des quantités inadmissibles de nitrates (jusqu'à 101,6 mg/l pour Thiaroye et 107,1 mg/l pour Médina).

Les différences de composition chimique de l'eau en fonction du site sont claires. Elles nous amènent à conclure que si pollution il y a, celle-ci proviendrait du captage de chaque site et non du lac de Guiers qui alimente la région de Dakar en eau. D'où l'importance de l'étude des conditions du terrain et plus

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Chapitre I

- Figure 1-1 : Schéma de l'appareil de l'électrophorèse sur bandelette

Chapitre II

- Figure 2-1 : Schéma du dispositif expérimental de l'électrophorèse capillaire ionique.
- Figure 2-2 : Schéma de l'appareillage ; position analyse.
- Figure 2-3 : Influence de la mobilité de l'ion de l'électrolyte sur la forme des pics.
- Figure 2-4 : Illustration d'une détection UV-inverse.

Chapitre III

- Figure 3-1 : Influence de la charge nette et de la taille d'une espèce sur le sens et la vitesse de migration dans un électrolyte supposé immobile.
- Figure 3-2 : Influence du flux electro-osmotique sur la migration des anions avec absence d'inversion du F.E.O.
- Figure 3-3 : Illustration d'un greffage sur les sites silanols de la paroi du capillaire
- Figure 3-4 : Influence du FEO sur la migration des anions ; inversion du flux électro-osmotique par addition de l'OFM (osmotic flow modifier).
- Figure 3-5 : Ordre de migration effective des espèces dans un capillaire pour une alimentation positive.
- Figure 3-6 : Ordre de migration effective des espèces dans un capillaire pour une alimentation négative.
- Figure 3-7 : Injection de l'échantillon en mode hydrostatique.
- Figure 3-8 : Injection de l'échantillon en mode électromigrative.

Chapitre V

- Figure 5-1 : électrophorégramme des cations d'un échantillon d'eau de distribution.
- Figure 5-2 : électrophorégramme d'un mélange étalon des quatre cations majeurs
- Figure 5-3 : électrophorégramme d'un mélange étalon des anions majeurs.
- Figure 5-4 : électrophorégramme des anions d'un échantillon d'eau de distribution.
- Tableau 5-1 : reproductibilité du temps de migration.
- Tableau 5-2 : reproductibilité de la quantification des anions.
- Tableau 5-3 : reproductibilité de quantification des cations pour deux niveaux de concentration.

LISTE DES NOTATIONS

E.C : Electrophorèse capillaire

CLHP : Chromatographie liquide haute performance

F.E.O : Flux électro-osmotique ou électro-endosmose

C.I.A. : Capillary Ion Analysis

q : Charge de l'ion

F_e : Force électrique s'exerçant sur une particule chargée

F_f : Force de frottements due à la viscosité du tampon

E : Champ électrique appliqué

V : Tension d'analyse

η : Viscosité du tampon

V_e : Vitesse électrophorétique de l'ion

V_{os} : Vitesse électro-osmotique du tampon

V_{app} : vitesse apparente de l'ion

μ_e : Mobilité électrophorétique de l'ion

μ_{os} : Mobilité électro-osmotique du tampon

μ_{app} : mobilité apparente de l'ion

r : Rayon moyen de l'ion

L : Longueur du capillaire

t : temps de migration

λ_{app} : Conductivité ionique apparente de l'ion

F : Le Faraday $F = 96.500 \text{ coulombs}$

h : Hauteur de surélévation de l'échantillon (en mode d'injection hydrostatique)

N : Nombre de plateaux théoriques ; efficacité du capillaire

HEPT : Hauteur équivalente à un plateau théorique

D : Coefficient de diffusion de l'ion

σ : Demi-largeur d'un pic à un peu plus de 60 %

O.M.S : Organisation mondiale de la santé

BIBLIOGRAPHIE

- 1 **Rouessac F. 1992.** Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes. *Ed. Masson*
- 2 **Rose D.J. and al., 1988.** *J. Chromatogr.* 438, 23-34.
- 3 **Berger Levrault "Encyclopédie scientifique et technique" vol.2 Ed. LIDIS**
- 4 **WATERS, 1995.** Waters capillary ion analyzer operator's manual.
- 5 **Compton S.W. and Brownlee R.G. , 1988** *Biotechniques* 6, 432-440
- 6 **Mikkers F.E.P. and al, 1979.** *J. Chromatogr.* 169, 11-20.
- 7 **Jorgensen J.W. and al. 1981** *Analytical Chem.* 53, 1298-1302.
- 8 **Snopeck J. and al. 1988.** *J. Chromatogr.* 452, 571-590.
- 9 **Hjerten S. and al. 1987.** *J. Chromatogr.* 403, 47-61.
- 10 **Koberda M. and al. 1992.** Capillary electrophoretic determination of alkali and alkaline-earth cations in various multiple electrolyte solutions for parenteral use. *J. Chromatogr.* 1992, 602, 235.
- 11 **Heiger D. 1992.** High performance capillary electrophoresis - an introduction. *Hewlett-Packard Company Publication number 12-5091-6199E.*
- 12 **Jandik P. ; Bonn G. , 1993.** Capillary electrophoresis of small molecules and ions. *Ed. VCH-New York*
- 13 **Romano J.P. ; Krol J. , 1993.** Capillary Ion Analysis, an environmental method for the determination of anions in water. *J. Chromatogr.* 1993, 640, 403.
- 14 **Beck W.; Engelhardt H. 1993.** Separation of non UV-absorbing cations by capillary electrophoresis. *Fresenius J. Anal. Chem.* 93, 346, 618
- 15 **Heiger D. ; Weinberger R. 1994.** Determination of small ions by capillary zone electrophoresis with indirect photometric detection. *Hewlett-Packard Application note. 12-5963-1138E.*